11 июня

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **Б. А. Казанский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов**, акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 120, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Л. А. Айзенберг. Об интегралах Темлякова и граничных свойствах аналитических функций двух комплексных переменных 935
Ю. С. Богданов. Некоторые признаки отсутствия замкнутых траекторий . . 939
М. М. Вайнберг и **И. В. Шрагин.** Оператор Немыцкого и его потенциал в пространствах Орлича 941
М. Д. Дольберг. О разложении позитивного ядра в билинейный ряд 945
В. Д. Ерохин. Об асимптотике ε-энтропии аналитических функций . . . 949
Г. И. Кац. О функциональной замкнутости вполне регулярных пространств 953
О. А. Ладыженская. О дифференциальных свойствах обобщенных решений некоторых многомерных вариационных задач 956
Ю. В. Линник. Дисперсия делителей и квадратичных форм в прогрессиях и некоторые бинарные аддитивные задачи 960
В. А. Марченко и **Ф. С. Рофе-Бекетов.** Разложение по собственным функциям несамосопряженных сингулярных дифференциальных операторов . . . 963
Е. Ф. Мищенко и **Л. С. Понтрягин.** Доказательство некоторых асимптотических формул для решений дифференциальных уравнений с малым параметром 967
И. В. Островский. О мероморфных функциях, принимающих некоторые значения в точках, лежащих вблизи конечной системы лучей 970
А. Г. Постников. Критерий для вполне равномерно распределенной последовательности 973
А. А. Темляков. Интегральные представления функций двух комплексных переменных 976
С. Д. Эйдельман. Фундаментальные матрицы решений общих параболических систем 980

ГИДРОМЕХАНИКА

А. Г. Куликовский. О движениях с однородной деформацией в магнитной гидродинамике 984

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ Стр.

Г. И. Гуревич. О зависимости между тензорами напряжений и скоростей деформации в общем случае больших и малых деформаций 987

ФИЗИКА

Д. Н. Зубарев и **Ю. А. Церковников.** К теории фазового перехода в неидеальном бозе-газе 991
Д. Иваненко и **А. Бродский.** К нелинейной теории элементарных частиц . . 995
Г. Ротман. Метод определения средней кинетической энергии электронов в случае распределения Драйвестейна — Давыдова 999

БИОФИЗИКА

Л. Н. Марьич. Изменение щелочного резерва крови у животных при острой лучевой болезни 1003

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. Касаточкин и **А. Т. Каверов.** Электрические свойства и структура переходных форм углерода 1007
Б. Я. Любов и **А. Л. Ройтбурд.** Напряженное состояние аустенита вблизи образовавшегося кристалла мартенсита 1011
Л. С. Палатник и **Б. Т. Бойко.** Исследование процессов повторного распада твердого раствора Al — Cu 1015

ТЕПЛОТЕХНИКА

М. А. Стырикович и **Л. Е. Факторович.** Влияние длины трубы на величину критических тепловых потоков при вынужденном движении пароводяной смеси 1018

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Г. Понятовский. О критической точке на кривой полиморфного превращения церия 1021

ХИМИЯ

И. И. Бардышев и **Х. А. Черчес.** Изодекстропимаровая кислота — компонент смоляных кислот живицы кедра сибирского — Pinus sibirica (Rupr.) Mayr. 1025
В. Н. Вигдорович. Построение коннод в двухфазных областях диаграмм состояния металлических систем методом микротвердости 1027
Н. А. Горюнова и **И. И. Бурдиян.** Твердые растворы в системе AlSb — GaSb 1031
В. Г. Жиряков и **И. И. Левкоев.** Синтез 2-метил-4,5-тиофено (2′, 3′) тиазола 1035
И. А. Казарновский, Н. П. Липихин и **М. В. Тихомиров.** Изотопный обмен кислорода между свободным гидроксильным радикалом и водой 1038
Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов и **Викт. И. Спицын.** Рентгенографическое исследование уранатов щелочных элементов 1042
И. Н. Назаров и **А. А. Ахрем.** Введение дезоксикарбоновой, глицериновой и оксиацетоновой боковых цепей в орто-метилциклогексанон и стереохимия образующихся при этом соединений 1045
А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и **Р. М. Хомутов.** Получение металлических производных винилового спирта 1049
О. А. Реутов, П. Кнолль и **У Ян-цей.** О стереохимии реакций изотопного обмена ртутноорганических солей с металлической и галоидной ртутью, меченными Hg^{203} 1052
А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, З. Х. Исхакова, А. Н. Кислинский и **Г. Д. Гальперн.** Непредельные углеводороды бензина термического крекинга . . 1056
С. А. Щукарев и **Г. А. Семенов.** Масс-спектрометрическое изучение сублимации двуокиси германия 1059

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников и **С. А. Аржаков.** Влияние высоких давлений на самослипание (аутогезию) высокополимеров 1062
В. А. Каргин, М. И. Карякина и **З. Я. Берестнева.** Исследование механизма защитного действия лакокрасочных покрытий 1065
А. Г. Мержанов и **Ф. И. Дубовицкий.** Квазистационарный тепловой режим протекания взрывных реакций 1068
А. Д. Обручева. Исследование адсорбции катионов на платинированной платине методом измерения адсорбционных потенциалов 1072
Д. Я. Цванкин. Рентгеновская дифракция на областях, состоящих из длинных молекул 1076

БИОХИМИЯ *Стр.*

И. С. Кулаев и **А. Н. Белозерский.** Электрофоретическое изучение полифосфатно-рибонуклеиновых комплексов из Aspergillus niger 1080
В. Е. Соколова и **О. Н. Савельева.** Некоторые особенности растительных дегидраз 1084

ГЕОЛОГИЯ

К. К. Зеленов. О выносе растворенного железа в Охотском море гидротермами вулкана Эбеко (о. Парамушир) 1089
В. А. Зубаков. Корреляция четвертичных отложений ледниковой и внеледниковой зоны Приенисейской Сибири 1093
Ю. П. Мельник. Случай перехода мартитовых руд в магнетитовые в саксаганском районе Криворожского бассейна 1095
Г. И. Немков. О находках в палеогеновых отложениях юга СССР ранее не известных родов крупных фораминифер и их значении для стратиграфии 1099
В. В. Сергеев. О возрасте карагандинской свиты Карагандинского бассейна 1103
П. П. Тимофеев. О возрасте и расчленении юрских угленосных отложений Тувы 1106

МИНЕРАЛОГИЯ

А. А. Гармаш. Парагенезис поздних гипогенных сульфидов в рудах Змеиногорского полиметаллического месторождения на Алтае 1110

ПЕТРОГРАФИЯ

И. С. Делицин. Проявления структур будинажа в кварцитово-мраморных толщах Юго-Западного Прибайкалья 1114

ГИСТОЛОГИЯ

Ю. К. Богоявленский. К вопросу о тонком строении кутикулы нематоды Ascaridia galli Schrank, 1788 1119

ГЕНЕТИКА

С. И. Алиханян и **Т. С. Ильина.** Мутагенное действие актинофага 1122
Н. И. Нуждин, Н. И. Шапиро и **И. А. Нечаев.** Роль конституциональных (наследственных) особенностей в радиочувствительности животных . . 1126

ГИДРОБИОЛОГИЯ

Е. Ф. Мануйлова. К вопросу о значении численности бактерий в развитии ветвистоусых рачков в естественных условиях 1129
В. М. Надёжин. Влияние гидрологических условий на концентрации некоторых беломорских сельдей 1133

МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. А. Красильников, А. А. Дробков и **О. Г. Широков.** Аккумуляция естественно-радиоактивных элементов почвенными микроорганизмами . . . 1136

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Э. Г. Гринфельд. Об активности каталазы в центрифугированных семенах 1138
Д. И. Сапожников и **Н. В. Бажанова.** К характеристике световой реакции в изолированных хлоропластах 1141
В. М. Торчинская. Влияние 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на обмен азотистых веществ у проростков люпина и подвядающих листьев махорки 1144

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. В. Константинов. Апоспория у яблони 1147

ЗООЛОГИЯ

А. С. Константинов. О типе роста личинок хиромид 1151
Г. Г. Мартинсон. Происхождение фауны Байкала в свете палеонтологический исследований 1155
И. К. Ржепишевский. Некоторые диагностические признаки науплиусов трех видов балянусов Баренцова моря 1159

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. П. Семенова. Изменение нервных окончаний в мышечной ткани при Е-авитаминозе у крыс 1162

ЭМБРИОЛОГИЯ *Стр.*

Т. А. Детлаф. Соединение гамет в отсутствие ионов кальция у осетровых рыб 1165

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

L. A. Aizenberg. Temliakov integrals and the boundary properties of analytic functions of two complex variables 935
Yu. S. Bogdanov. Some tests for the absence of closed trajectories 939
M. M. Vainberg and **I. V. Shragin.** Nemyckiĭ operator and its potential in Orlicz spaces 941
M. D. Dolberg. The development of a positive kernel into a bilinear series 945
V. D. Erokhin. On the asymptotic of the ε-entropy of analytic functions . . . 949
G. I. Kats. Functional closeness of completely regular spaces 953
O. A. Ladyzhenskaia. Differential properties of weak solutions of some n-dimensional variation problems 956
Yu. V. Linnik. Dispersion of divisors and quadratic forms in progressions and certain binary additive problems 960
V. A. Marchenko and **F. S. Rofe-Beketov.** Expansion in characteristic functions of no self-adjoined singular differential operators 963
E. F. Mishchenko and **L. S. Pontrjagin.** A proof of some asymptotic formulas for solutions of differential equations involving a small parameter 967
I. V. Ostrovsky. On meromorphic functions taking certain values at points lying near a finite system of rays 970
A. G. Postnikov. A test for a quite uniformly distributed sequence 973
A. A. Temliakov. Representations of functions of two complex variables by integrals 976
S. D. Eidelman. Fundamental matrices of the solutions of general parabolic systems 980

FLUID MECHANICS

A. G. Kulikovsky. Motions with homogeneous deformation in magnetic hydrodynamics 984

THEORY OF ELASTICITY

G. I. Gurewich. The relationship between the stress tensor and deformation rate tensor in the general case of large and small deformations 987

PHYSICS

D. N. Zubarev and **Yu. A. Tserkovnikov.** On the theory of phase transition in a non-ideal Bose-gas 991
D. Ivanenko and **A. Brodsky.** On non-linear theory of elementary particles 995
H. Rothman. A method for determining the mean kinetic energy of electrons in the case of Druyvesteyn — Davîdov distribution 999

BIOPHYSICS

L. N. Marich. Changes in the alkaline blood reserve in animals suffering from acute radiation disease 1003

TECHNICAL PHYSICS

V. I. Kasatochkin and **A. T. Kaverov.** The electric properties and structure of transitional forms of carbon 1007
B. J. Liubov and **A. L. Roitburd.** The stressed state of austenite in the neighbourhood of a formed martensite crystal 1011
L. S. Palatnik and **B. T. Boiko.** An investigation of the processes involved in a repeated decomposition of a solid Al — Cu solution 1015

HEAT ENGINEERING

M. A. Styrikovich and **L. E. Faktorovich.** The influence of tube length on the value of critical heat flows in the case of forced motion of steam-water mixture 1018

CRYSTALLOGRAPHY

E. G. Poniatovsky. On the critical point of the curve of a polymorphous cerium transformation 1021

CHEMISTRY *Pages*

I. I. Bardyshev and **Kh. A. Cherches.** Isodextropimaric acid, a component of galipot resin acids from Pinus sibirica (Rupr.) Mayr 1025
V. N. Vigdorovich. The construction of connodes in two-phase regions of metal system equilibrium diagrams by the microhardness method . . . 1027
N. A. Goriunova and **I. I. Burdian.** Solid solutions in the AlSb — GaSb system 1031
V. G. Zhiriakov and **I. I. Levkoev.** The synthesis of 2-methyl-4,5-thiopheno-(2′,3′) thiazole 1035
I. A. Kasarnowsky, N. P. Lipikhin and **M. V. Tikhomirov.** Isotopic exchange of oxygen between free hydroxyl radicals and water 1038
L. M. Kovba, E. A. Ippolitova, Yu. P. Simanov and **Vikt. I. Spitsyn.** An X-ray study of alkali metal uranates 1042
I. N. Nazarov and **A. A. Akhrem.** The introduction of dioxycarbolic, glyceric and oxyacetonic side chains into ortho-methylcyclohexanone and the stereochemistry of the compoundes thus formed 1045
A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko and **R. M. Khomutov.** The production of metallic derivatives of vinyl alcohol 1049
O. A. Reutow, P. Knoll and **U Yan-tsei.** On the stereochemistry of the isotopic exchange between organomercuric salts and metallic or halogen mercury labelled with Hg^{203} 1052
A. V. Topchiev, I. A. Musaev, Z. Kh. Iskhakova, A. N. Kislinsky and **G. D. Galpern.** Unsaturated hydrocarbons of thermal cracking gasoline 1056
S. A. Shchukarev and **G. A. Semenov.** A mass-spectrometer study of germanium dioxide sublimation 1059

PHYSICAL CHEMISTRY

L. A. Igonin, Yu. V. Ovchinnikov and **S. A. Arzhakov.** The effect of high pressures on the autohesion of high polymeres 1062
V. A. Kargin, M. I. Kariakina and **Z. J. Berestneva.** An investigation of the mechanism underlying the protective action of warnish-dye coatings . . . 1065
A. G. Merzhanov and **F. I. Dubovitsky.** Quasi-stationary thermal regime of explosive reaction processes 1068
A. D. Obrucheva. An investigation of the adsorption of cations on platinized platinum by measuring the adsorption potentials 1072
D. J. Tsvankin. X-ray diffraction on regions consisting of long molecules . . . 1076

BIOCHEMISTRY

I. S. Kulaev and **A. N. Belozersky.** An electrophoretic investigation of polyphosphate-ribonucleic complexes obtained from Aspergillus niger 1080
V. E. Sokolova and **O. N. Savelieva.** Some peculiar features of plant dehydrases 1084

GEOLOGY

K. K. Zelenov. On iron in solution carried into the Okhotsk Sea by the hot-springs of the Ebeko volcano (Paramushir island) 1089
V. A. Zubakov. The correlation of Quaternary deposits of the glacial and extra-glacial zone of the part of Siberia adjoining the Enisey river 1093
Yu. P. Melnik. A case of transition of martite ores into magnetite ores in the Saksagan region of the Krivoy Rog basin 1095
G. I. Nemkov. Unknown genera of big Foraminifera, discovered in paleogenic deposits of the South of the USSR, and their importance for the stratigraphy 1099
V. V. Sergeev. On the age of the Karaganda series of the Karaganda basin . . 1103
P. P. Timofeev. On the age and dismembering in the Jurassic coal-bearing deposits of the Tuva 1106

MINERALOGY

A. A. Garmash. The paragenesis of late hypogene sulphides in ores of the Zmeinogorsk polymetallic deposits of the Altai. 1110

PETROGRAPHY

I. S. Delitzin. The manifestations of boudinage structures in the quartzite-marble beds of the south-western part of the Near-Baikal region 1114

HISTOLOGY

Y. K. Bogoiavlensky. On the fine structure of the cuticle of the nematodee Ascaridia galli Schrank, 1788 1119

GENETICS

S. I. Alikhanian and **T. S. Ilyina.** The mutagenic effect of actinophage 1122

Pages

N. I. Nuzhdin, N. I. Shapiro and **I. A. Nechaev.** The rôle of constitutional (hereditary) peculiar traits in the radiosensitivity of animals 1126

HYDROBIOLOGY

E. F. Manuylova. On the quantitative investigation of the rôle of bacteria in the development of Cladocera under natural conditions 1129
V. M. Nadezhin. The effect of hydrological conditions upon the concentration of certain White-Sea herrings 1133

MICROBIOLOGY

N. A. Krasilnikov, A. A. Drobkov and **O. G. Shirokov.** The accumulation of naturally radioactive elements by soil microorganisms 1136

PLANT PHYSIOLOGY

E. G. Greenfeld. On the catalase activation in seeds treated in a centrifuge 1138
D. I. Sapozhnikov and. **N. V. Bazhanova.** A description of the light reaction in isolated chloroplasts 1141
V. M. Torchinskaia. The effect produced by 2,4-dichlorphenoxyacetic acid upon nitrogen metabolism in lupine seedlings and withering leaves of Nicotiana rustica 1144

PLANT EMBRYOLOGY

A. V. Konstantinov. Apospory in the apple tree 1147

ZOOLOGY

A. S. Konstantinov. On the type of growth of Chironomidae larvae 1151
G. G. Martinson. The origin of the Baikalian fauna viewed in the light of Paleontological research 1155
I. K. Rzhepishevsky. Certain diagnostic features in naupliuses of three species of the Barents Sea Balanus 1159

PHYSIOLOGY

L. P. Semenova. Changes observed in the nerve-endings in the muscular tissue of rats suffering from E-avitaminosis 1162

EMBRYOLOGY

T. A. Dettlaff. The coupling of gametes in the absense of Ca ions in Acipenseridae 1165

ПОПРАВКИ

В моей статье, опубликованной в ДАН, т. 117, № 3, 1957 г. (Д. Е. Долидзе «О нестационарном течении вязкой жидкости между параллельными стенками»):

	Напечатано	Следует читать
Стр. 381, строка 10	$y\,[\Phi(0,t)+F^0(0,t)]$	$y\,[\Phi_y(0,t)+F^0_y(0,t)]$
Стр. 381, » 13	$\int_0^h$	$\int_{-\varepsilon}^{h+\varepsilon}\ (\varepsilon>0)$
Стр. 383, » 13 снизу	$p-p_0=\frac{\rho}{2}B(t)\,x^2$	$p_0-p=\frac{\rho}{2}B(t)\,(\lambda x^2-2x)$

Д. Е. Долидзе

В статье В. Э. Беккер «О влиянии условий существования на развитие гонад и порционность икрометания у золотого карася (Carassius carassius (L.))», помещенной в ДАН, т. 117, № 5, 1957 г., на странице 891 фразу на строках 13—20 следует читать:

В гонадах самок из пруда № 1 (рис. 2*а*, *1*) присутствуют овоциты всех фаз малого и большого роста, вплоть до фазы D_6^*. У самок из пруда № 2 (рис. 2*а*, 2) в яичниках также видны овоциты всех фаз малого роста;

Т-06677 Подписано к печати 1.VII 1958 г. Тираж 5400 экз. Заказ 454
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 7 1/2+7 вкл. Печ. л. 20,55. Уч.-изд. л. 21,0

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10
934

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

Л. А. АЙЗЕНБЕРГ

ОБ ИНТЕГРАЛАХ ТЕМЛЯКОВА И ГРАНИЧНЫХ СВОЙСТВАХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХ КОМПЛЕКСНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 11 II 1958)

Пусть D — двоякокруговая область с центром в точке $(0, 0) \in D$ пространства комплексных переменных (w, z), граница которой дважды непрерывно дифференцируема и аналитически выпукла извне, причем кривая $|w| = \Phi(|z|)$, соответствующая в «абсолютной четвертьплоскости» границе D, выпукла.

Как недавно установил А. А. Темляков, область D можно задать как область, ограниченную неаналитическими гиперповерхностями $|w| = r_1(\tau)$, $|z| = r_2(\tau)$, $0 \leqslant \tau \leqslant 1$, где $r_1(0) = 0$, $0 < r_1'(\tau) \leqslant \frac{r_1(\tau)}{\tau}$, $r_1(1) < \infty$, $r_2(\tau) = \exp\left[-\int_0^\tau \frac{\tau}{1-\tau}\, d\ln r_1(\tau)\right]$.

А. А. Темляков показал ([1,2]):

1. Если $f(w, z)$ аналитична в D и непрерывна в $\bar{D}$, то в области D имеет место интегральное представление

$$f(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{\zeta f(r_1(\tau)\zeta,\ r_2(\tau)\zeta e^{-it})\, d\zeta}{(\zeta - u)^2}, \tag{1}$$

где $u = \tau \frac{w}{r(\tau)} + (1 - \tau)\frac{ze^{it}}{r_2(\tau)}$.

2. Если $f(w, z)$ аналитична в D и оператор $L[f] \equiv f + wf_w' + zf_z'$ аналитичен в D и непрерывен в $\bar{D}$, то

$$f(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{F(r_1(\tau)\zeta,\ r_2(\tau)\zeta e^{-it})}{\zeta - u}\, d\zeta, \tag{2}$$

где $F(w, z) \equiv L[f]$.

Интеграл (2) назовем интегралом Темлякова I рода, интеграл (1) — интегралом Темлякова II рода.

Мы скажем, что $F(r_1(\tau)\zeta,\ r_2(\tau)\zeta e^{-it}) \in \gamma$, если F непрерывна по совокупности аргументов (τ, t, ζ) $(0 \leqslant \tau \leqslant 1,\ 0 \leqslant t \leqslant 2\pi,\ |\zeta| = 1)$ и удовлетворяет условию $|F(\tau, t, \zeta) - F(\tau, t, \zeta_0)| < K|\zeta - \zeta_0|^\alpha$, где $0 < \alpha \leqslant 1$, причем K и α не зависят от (τ, t).

Теорема 1. *Если $F(\tau, t, \zeta) \in \gamma$, то интеграл типа Темлякова* I *рода*

$$f(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{F(\tau, t, \zeta)\, d\zeta}{\zeta - u} \tag{3}$$

представляет собой аналитическую функцию в D, непрерывную в замкнутой области $\bar{D}$.

Доказательство теоремы 1 сводится к доказательству того, что формула

$$f(w, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 \varphi(w, z, t, \tau)\, d\tau, \tag{4}$$

где

$$\varphi(w, z, t, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\zeta|=1} \frac{F(\tau, t, \zeta)}{\zeta - u} d\zeta \quad (|u| < 1),$$

справедлива в замкнутой области $\bar{D}$, причем $\varphi(w, z, t, \tau)$ для всех (t, τ) аналитична в D, непрерывна в $\bar{D}$ и непрерывна по t и τ.

Определение 1. Области D, где $r_1(\tau) = \frac{\tau}{a}$, $r_2(\tau) = \frac{1-\tau}{b}$, $a > 0$, $b > 0$, т. е. области вида $a|w| + b|z| \leqslant 1$, назовем областями типа А.

Определение 2. Если $\lim\limits_{\tau \to 0} \frac{\tau}{r_1(\tau)} = 0$ и $\lim\limits_{\tau \to 1} \frac{1-\tau}{r_2(\tau)} = 0$, то соответствующие области типа D назовем областями типа Б.

Теорема 2. *Пусть D — область типа А и $F \in \gamma$. Тогда интеграл типа Темлякова I рода, взятый по границе D, обладает свойствами:*

а) *в области $E_1 = \{w, z: |a|w| - b|z|| > 1\}$ он является аналитической функцией, непрерывной в $\bar{E}_1$;*

б) *в области $E_2 = \{w, z: |a|w| - b|z|| < 1,\ a|w| + b|z| > 1\}$ он является неаналитической, но непрерывной функцией.*

Доказательство сводится к выяснению, когда $|u| < 1$ и когда $|u| > 1$, где $u = \tau \frac{w}{r_1(\tau)} + (1-\tau) \frac{z}{r_2(\tau)} e^{it}$.

Теорема 3. *Пусть $F \in \gamma$ и D — область типа А. Тогда во всем пространстве (w, z), кроме остова области D $\left(|w| = \frac{1}{a}, |z| = 0 \text{ или } |w| = 0, |z| = \frac{1}{b}\right)$, интеграл (3) является непрерывной функцией. В точках остова имеют место следующие формулы:*

$$f_i(w_0, z_0) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{F(\tau, t, \zeta)\, d\zeta}{\zeta - u_0} + \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 F(\tau, t, u_0)\, d\tau\right],$$

$$f_e(w_0, z_0) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{F(\tau, t, \zeta)\, d\zeta}{\zeta - u_0} - \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 F(\tau, t, u_0)\, d\tau\right],$$

где

$$u_0 = \tau \frac{w_0}{r_1(\tau)} + (1-\tau) \frac{z_0}{r_2(\tau)} e^{it},$$

$$f_i(w_0, z_0) = \lim_{\substack{(w, z) \to (w_0, z_0) \\ a|w| + b|z| < 1}} f(w, z), \qquad f_e(w_0, z_0) = \lim_{\substack{(w, z) \to (w_0, z_0) \\ |a|w| - b|z|| > 1}} f(w, z).$$

Для доказательства теоремы 3 применяются формулы Ю. В. Сохоцкого для функции $\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{|\zeta|=1} \frac{F(\tau, t, \zeta)\, d\zeta}{\zeta - u}$, проинтегрированные по t и τ, и используется формула (4).

Замечание 1. Если $|u| = 1$, то внутренний интеграл в выражении интеграла типа Темлякова I рода мы понимаем как особый.

Замечание 2. Картину поведения интеграла (3), взятого по границе области типа А, можно иллюстрировать на «абсолютной четвертьплоскости» (см. рис. 1).

Теорема 4. *Если* $F \in \gamma$, *то интеграл типа Темлякова* I *рода, взятый по границе области* D *типа* Б, *является неаналитической функцией вне области* D, *непрерывной во всем пространстве* (w, z).

Доказательство вытекает из того факта, что поведение $|u|$, $(w, z) \overline{\in} \overline{\in} \overline{D}$, аналогично поведению $|u|$ при $|a|w|-b|z|| < 1$ и $a|w|+b|z| > 1$ в случае области типа А.

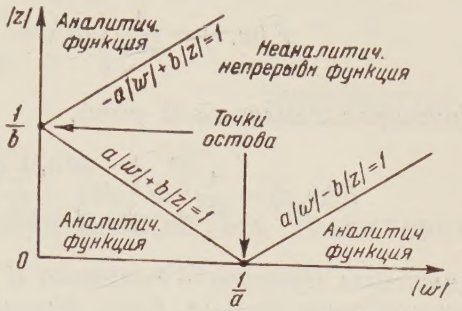


Рис. 1

Замечание 3. Из полученных результатов видно, что интеграл Темлякова вне области D и на ее границе ведет себя совершенно иначе, чем интегралы Мартинелли — Бохнера, Бергмана, Вейля, которые ведут себя так же, как классический интеграл Коши в случае одного переменного ([3–5]).

Определение 3. Мы скажем, что регулярная в области D функция принадлежит классу h_δ, если

$$\lim_{\rho \to 1} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_0^{2\pi} |f(r_1(\tau)\rho e^{iQ},\ r_2(\tau)\rho e^{i(Q-t)})|^\delta dQ < \infty.$$

Лемма. *Для того чтобы регулярная в области* D *функция* $f(w, z)$ *принадлежала классу* h_δ, *необходимо и достаточно выполнение условий*:

1) *для почти всех* (t, τ) (*в смысле плоской лебеговой меры*) *функция* $f(r_1(\tau)u,\ r_2(\tau)ue^{-it})$ *принадлежит классу* H_δ *в единичном круге* $|u| < 1$;

2) *на границе* D $|f(w, z)|^\delta$ *суммируема*.

Доказательство опирается на известную лемму Фату и теорему Рисса ([6,7]).

С помощью этой леммы легко доказать теоремы, аналогичные теоремам В. И. Смирнова, Ф. Рисса, П. Я. Полубариновой-Кочиной и некоторым другим теоремам о граничных свойствах аналитических функций одного комплексного переменного ([6,7]).

Теорема 5. *Если регулярная в области* D *функция* $f(w, z)$ *представима внутри* D *при помощи одной из формул*:

$$f(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{F(r_1(\tau)\zeta,\ r_2(\tau)\zeta e^{-it})\, d\zeta}{\zeta - u}$$

(*интеграл Темлякова* I *рода*), *где* $F(w, z) \equiv L[f]$;

$$f(w, z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_0^{2\pi} \frac{(1-\rho^2) F(r_1(\tau)e^{iQ},\ r_2(\tau)e^{i(Q-t)})\, dQ}{1+\rho^2-2\rho\cos(Q-\varphi)}$$

(*интеграл Пуассона — Темлякова* I *рода, где* $\rho e^{i\varphi} = u$, *то она представима и посредством другой из указанных формул. Класс функций* $f(w, z)$, *представимых этими формулами, совпадает с классом таких* $f(w, z)$, *для которых* $F(r_1(\tau)u,\ r_2(\tau)ue^{-it}) \in H_1$ *в круге* $|u| < 1$ *почти при всех* (t, τ).

Доказательство исходит из леммы и из известной теоремы Г. М. Фихтенгольца ([6]).

Из теоремы 5 и леммы вытекает:

Следствие 1. Если в теореме 5 заменить повторные интегралы тройными, то класс функций $f(w, z)$ будет совпадать с классом таких функций $f(w, z)$, что $F(w, z) \in h_1$.

Теорема 6. *Если регулярная в области D функция $F(w, z)$ представима внутри D при помощи одной из формул:*

$$F(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_{|\zeta|=1} \frac{\zeta F(r_1(\tau)\zeta, r_2(\tau)\zeta e^{-it})\, d\zeta}{(\zeta - u)^2}$$

(интеграл Темлякова II *рода),*

$$F(w, z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_0^{2\pi} \frac{1 - 4\rho^2 + 4\rho^3 \cos(Q - \varphi) - \rho^4}{[1 + \rho^2 - 2\rho \cos(Q - \varphi)]^2} F\, dQ$$

(интеграл Пуассона — Темлякова II *рода), то она представима и другой из указанных формул. Класс функций, представимых этими формулами, совпадает с классом таких $F(w, z)$, что $F(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it}) \in H_1$ в круге $|u| < 1$ почти при всех (t, τ)*

Из теоремы 6 и леммы вытекает:

Следствие 2. Если в теореме 6 заменить повторные интегралы тройными, то класс функций $F(w, z)$ будет совпадать с классом h_1.

Теорема 7. *Пусть для функции $F(w, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_{m,n} w^m z^n$ область D является областью сходимости двойного степенного ряда. Тогда для того, чтобы функция $\varphi(w, z) \equiv F^2(w, z)$ была представима каким-либо повторным интегралом Темлякова* II *рода, необходимо и достаточно, чтобы ряд*

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left| \sum_{m=0}^{j} a_{m,j-m} (r_1(\tau))^m (r_2(\tau))^{j-m} e^{imt} \right|^2$$

сходился почти для всех (t, τ).

Доказательство опирается на теорему 6 и теорему о поведении коэффициентов функции класса H_2 одного переменного ([6]).

Отметим, что все предложения настоящей работы можно распространить на случай n комплексных переменных.

Выражаю глубокую благодарность проф. А. А. Темлякову.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
8 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Темляков, Изв. АН СССР, сер. матем., № 21, 89 (1957). [2] А. А. Темляков, Уч. зап. Московск. обл. пед. инст., **21**, 7 (1954). [3] C. H. Look, T. D. Chung, Acta Math. Sinica, **7**, 1 (1957). [4] Б. А. Фукс, Теория аналитических функций многих комплексных переменных, М., 1948. [5] S. Bergmann, Матем. сборн., **1** (43), 6 (1936). [6] И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, М., 1950. [7] Г. М. Голузин, Геометрическая теория функций комплексного переменного, М., 1952.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

Ю. С. БОГДАНОВ

НЕКОТОРЫЕ ПРИЗНАКИ ОТСУТСТВИЯ ЗАМКНУТЫХ ТРАЕКТОРИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 13 XII 1957)

1°. Ниже устанавливается ряд достаточных признаков того, что в некоторой области плоскости отсутствуют замкнутые траектории динамической системы, описываемой данной дифференциальной системой с непрерывными и дважды непрерывно дифференцируемыми правыми частями. Указанные признаки не содержатся в признаке Бендиксона ([1], стр. 142). Они не следуют и из признака Пуанкаре ([1], стр. 144), если в последнем предполагать топографическую систему фиксированной.

2°. Основные обозначения. Символ $\equiv$ следует понимать как «ниже означает»; $E^2 \equiv$ двумерное вещественное эвклидово пространство; $X \equiv$ открытое подмножество E^2; $x \equiv (x_1, x_2) \in X$; $\| x \| \equiv (x_1^2 + x_2^2)^{1/2}$; $p(x) \equiv$ $\equiv$ вещественная вектор-функция $(p_1(x), p_2(x)$, определенная и дважды дифференцируемая для всех $x \in X$; $D \equiv (dx/dt = p(x), x \in X, t \in (-\infty, \infty))$; $X_D \equiv$ множество особых точек D; $V \equiv$ ограниченное подмножество X; $h \equiv$ диаметр V; $\underline{h} \equiv$ точная верхняя граница диаметров окружностей, вписанных в V; $G \equiv$ подмножество X; $G' \equiv G \setminus X_D$;

$$k(x) \equiv p_1^2(x)\,\partial p_2(x)/\partial x_1 + p_1(x)\,p_2(x)\,(\partial p_2(x)/\partial x_2 - \partial p_1(x)/\partial x_1) - \\ - p_2^2(x)\,\partial p_1(x)/\partial x_2;$$

$$k(x; t) \equiv |k(x)| - t\,\|p(x)\|^3;$$

$$m(x) \equiv p(x)\,\partial(k(x)/\|p(x)\|^3/\partial x \quad \text{при } x \in G';$$

$$\Delta(x) = [0, \|p(x)\|^2/k(x)] \quad \text{при } k(x) \neq 0;$$

$$\Delta(x) \equiv (-\infty, \infty) \quad \text{при } k(x) = 0;$$

$$\xi(G) \equiv \bigcup_{x \in G'} \bigcup_{t \in \Delta(x)} (x + t)\,(-p_2(x), p_1(x));$$

$$\eta(G) \equiv \bigcup_{x \in G'} \bigcup_{t \in (-\infty, \infty)} (x + t\,(-p_2(x), p_1(x)).$$

3°. Определения. $\gamma \equiv$ замкнутая жорданова кривая; $I\gamma \equiv$ внутренность γ (γ охватывает V) $\equiv (V \subset I\gamma)$.

(G ациклично (D)) $\equiv$ (не существует замкнутой траектории D, имеющей общие точки с G), в частности $(G \cap X_D = 0)$; (G ациклично (D) в себе) $\equiv$ (не существует замкнутой траектории D, расположенной целиком в G); (G ациклично (D) по отношению к V) $\equiv$ (не существует замкнутой траектории D, расположенной в G целиком и охватывающей V).

4°. Предложения $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$. $\mathfrak{A} \equiv$ (если $k(x, 2/h) > 0$ для всех $x \in G'$, то G ациклично (D) по отношению к V); $\mathfrak{B} \equiv$ (если $k(x) \neq 0$ для всех $x \in G'$ и $\xi(G) \cap V \neq V$, то G ациклично (D) по отношению к V); $\mathfrak{C} \equiv$ (если $\eta(G) \cap V \neq V$, то G ациклично (D) по отношению к V); $\mathfrak{D} \equiv$ $\equiv$ (если $k(x, 2/h) < 0$ для всех $x \in V$, то V ациклично (D) в себе); $\mathfrak{E} \equiv$ (если $m(x) \neq 0$ для всех $x \in G'$, то G' ациклично (D) в себе).

5°. Предложения $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{E}_1$. Предложения 4° нетрудно перевести на геометрический язык. Так возникают предложения (соответственно) $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{E}_1$. $\mathfrak{A}_1 \equiv$ (если в любой точке G' кривизна траектории D больше $2/h$, то G ациклично (D) по отношению к V); $\mathfrak{B}_1 \equiv$ (если траектории D не имеют в G' точек распрямления и если множество $\xi(G)$, образованное отрезками, соединяющими точки G' с центрами кривизны траекторий D, проходящих через эти точки, не покрывает V, то G ациклично (D) по отношению к V); $\mathfrak{C}_1 \equiv$ (если множество $\eta(G)$, образованное нормалями к траекториям D, проведенными во всех точках G', не покрывает V, то G ациклично (D) по отношению к V); $\mathfrak{D}_1 \equiv$ (если $V \cap X_D = 0$ и кривизна траектории D, проходящей через любую точку V, меньше $2/\underline{h}$, то V ациклично (D) в себе); $\mathfrak{E}_1 \equiv$ (если ни одна из траекторий D, проходящих через G', не имеет в G' стационарных точек кривизны, то G' ациклично (D) в себе).

6°. Предложения $\mathfrak{A}_2$, $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{C}_2$, $\mathfrak{D}_2$, $\mathfrak{E}_2$. Предложения $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{E}_1$, а следовательно и предложения $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$ вытекают (соответственно) из следующих геометрических фактов ($l_1 \equiv$ (замкнутая траектория системы D); $l_2 \equiv$ (l_1, охватывающая V); $\varkappa l_i x \equiv$ (кривизна l_i в точке $x \in l_i$), $i = 1,2$); $\mathfrak{A}_2 \equiv$ (если $G' \supset l_2$, то $\varkappa l_2 x \leqslant 2/h$ хотя бы в одной точке $x \in G'$); $\mathfrak{B}_2 \equiv$ (если $G' \supset l_2$ и l_2 не имеет точек распрямления, то каждая точка V лежит на отрезке, соединяющем какую-нибудь точку $l_2 \cap G'$ с соответствующей точкой эволюты l_2); $\mathfrak{D}_2 \equiv$ (если $G \supset l_2$, то каждая точка V лежит на какой-нибудь нормали к l_2); $\mathfrak{D}_1 \equiv$ (если $V \cap X_D = 0$ и $V \supset l_1$, то $\varkappa l_1 x \geqslant 2/\underline{h}$ для некоторого $x \in V$); $\mathfrak{E}_2 \equiv$ (если $G' \supset l_1$, то $\varkappa l_1 x$ достигает экстремума для некоторого $x \in G'$).

7°. Замечания. 1) Из предложений 4° нетрудно вывести признаки ацикличности (D) области G, если, например, допустить, что G ограничено кривыми, каждая из которых состоит либо только из точек входа, либо из точек выхода. Последнее будет заведомо выполнено, если граница G состоит из гладких замкнутых кривых, являющихся кривыми без контакта. 2) Дважды дифференцируемость $p(x)$ используется лишь в предложениях $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$; в остальных предложениях достаточно непрерывной дифференцируемости $p(x)$. 3) Если в некоторых точках $x \in G'$ $k(x) = 0$, то условие $\xi(G) \cap V \neq V$ является достаточным для отсутствия в G' выпуклых траекторий D, охватывающих V (ср. $\mathfrak{B}$).

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, Изд. 2-е, М.—Л., 1949.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

М. М. ВАЙНБЕРГ и И. В. ШРАГИН

ОПЕРАТОР НЕМЫЦКОГО И ЕГО ПОТЕНЦИАЛ В ПРОСТРАНСТВАХ ОРЛИЧА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 II 1958)

1. Известно ([1]), что при изучении нелинейных интегральных уравнений типа Гаммерштейна важную роль играют свойства оператора Немыцкого h и его потенциала f. Исследование оператора h и его потенцила f в пространствах L^p, начатое одним из авторов ([2]), привело к окончательным результатам ([3]) о действии, ограниченности и непрерывности оператора h и позволило установить нужные для приложения свойства функционала f в этих пространствах ([4]). В настоящей работе изучаются оператор h и его потенциал f в обобщенных по Занену ([5]) пространствах Орлича ([6-9]). В теореме 1 устанавливаются необходимые и достаточные условия действия оператора h из какого-либо класса или пространства Орлича в другие подобные пространства или классы. В других теоремах устанавливаются условия ограниченности и непрерывности оператора h, а также условия непрерывности и слабой полунепрерывности функционала f. Доказательство предложений о действии оператора h использует теоретикофункциональную конструкцию, обобщающую конструкцию, примененную при доказательстве теоремы 1 из ([10]).

Отметим еще, что, хотя работа совместная, но часть результатов принадлежит одному из авторов, а часть — другому.

2. Пусть B — множество в конечномерном эвклидовом пространстве конечной или бесконечной лебеговой меры; $M(u)$ и $M_1(u)$ — произвольные функции Юнга (см. ([8,5,10])).

Положим

$$d = \sup\{u : u \in [0, \infty),\ M(u) < \infty\},\quad d_1 = \sup\{u : u \in [0, \infty),\ M_1(u) < \infty\}.$$

Из определения функций Юнга следует, что $0 < d, d_1 \leqslant \infty$. Пусть вещественная функция $g(u, x)$ определена на топологическом произведении $[-\infty, +\infty] \times B$, причем $g(u, x)$ может принимать и бесконечные значения. Мы предполагаем, что $g(u, x)$ измерима на B по x при каждом фиксированном $u \in (-\infty, +\infty)$ и непрерывна на $(-\infty, +\infty)$ по u почти при каждом фиксированном $x \in B$.

Для произвольных положительных λ, μ, ν и $x \in B$ положим:

$$E_x(\lambda, \mu, \nu) = \{u : \lambda u \in \langle -d, d\rangle,\ M_1[\mu\,|\,g(u, x)\,|] > \nu M(\lambda\,|\,u\,|)\},$$
$$F(x; \lambda, \mu, \nu) = \sup\{\mu\,|\,g(u, x)\,|:\ u \in E_x(\lambda, \mu, \nu) \cup \{0\}\},$$

где $\langle -d, d\rangle = [-d, d]$ при $M(d) < \infty$ и $\langle -d, d\rangle = (-d, d)$ при $M(d) = \infty$.

Отметим следующие свойства функции $F(x; \lambda, \mu, \nu)$, которые используются при доказательстве теоремы 1.

1°. Функция $F(x; \lambda, \mu, \nu)$ измерима по x при фиксированных λ, μ, ν.

2°. При фиксированных x, λ, μ она не возрастает по ν.

3°. При фиксированных x, μ, ν она не возрастает по λ.

4°. При фиксированных x, λ, ν она не убывает по μ.

3. Рассмотрим оператор Немыцкого h: $hu = g(u(x), x)$. Пусть $L^M = L^M(B)$ и $L^{M_1} = L^{M_1}(B)$ — пространства Орлича, порожденные функциями Юнга $M(u)$ и, соответственно, $M_1(u)$. Как известно (см. [8], стр. 100, и [5]), пространство L^M состоит из всех измеримых на B функций $u(x)$, для которых

$$\int_B M[k|u(x)|]\,dx < \infty, \tag{1}$$

где k — некоторое положительное число, свое для каждой функции $u(x)$. Функции $u(x)$, удовлетворяющие неравенству (1) при $k = 1$, образуют класс L_M. Функции $u(x)$, удовлетворяющие неравенству (1) при любом k, образуют подпространство L_M^{χ} пространства L^M [11] (см. также [9]). Пространство L_M^{χ} представляет интерес лишь в случае $d = \infty$, так как при $d < \infty$ оно содержит только нулевой элемент. Ввиду этого всюду, где речь будет идти о действии оператора h из L_M^{χ} в некоторый класс или пространство, мы будем предполагать, что $d = \infty$.

Мы скажем, что оператор h действует из (L^M, L_M, L_M^{χ}) в $(L^{M_1}, L_{M_1}, L_{M_1}^{\chi})$, если он действует из какого-либо класса, указанного в первой скобке, в какой-либо класс, указанный во второй скобке.

Следующее предложение устанавливает характеристическое свойство функции $g(u, x)$, порождающей оператор h из (L^M, L_M, L_M^{χ}) в $(L^{M_1}, L_{M_1}, L_{M_1}^{\chi})$.

Теорема 1. *Для того чтобы h действовал из (L^M, L_M, L_M^{χ}) в $(L^{M_1}, L_{M_1}, L_{M_1}^{\chi})$, необходимо и достаточно, чтобы соответственно выполнялись условия, указанные в следующей таблице*:

из \ в	L^{M_1}	L_{M_1}	$L_{M_1}^{\chi}$
L^M	*Для любого* λ *найдутся такие* μ *и* ν, *что* $F(x; \lambda, \mu, \nu) \in L_{M_1}$	*Для любого* λ *найдется такое* ν, *что* $F(x; \lambda, 1, \nu) \in L_{M_1}$	*Для любых* λ *и* μ *найдется такое* ν, *что* $F(x; \lambda, \mu, \nu) \in L_{M_1}$
L_M	*Найдутся такие* μ *и* ν, *что* $F(x; 1, \mu, \nu) \in L_{M_1}$	*Найдется такое* ν, *что* $F(x; 1, 1, \nu) \in L_{M_1}$	*Для любого* μ *найдется такое* ν, *что* $F(x; 1, \mu, \nu) \in L_{M_1}$
L_M^{χ}	*Найдутся такие* λ, μ *и* ν, *что* $F(x; \lambda, \mu, \nu) \in L_{M_1}$	*Найдутся такие* λ *и* ν, *что* $F(x; \lambda, 1, \nu) \in L_{M_1}$	*Для любого* μ *найдутся такие* λ *и* ν, *что* $F(x; \lambda, \mu, \nu) \in L_{M_1}$

Пусть $\mathfrak{X}$ — семейство измеримых на B функций, обладающее следующим свойством: если $u(x) \in \mathfrak{X}$ и измеримая на B функция $v(x)$ удовлетворяет условию $|v(x)| \leqslant |u(x)|$ почти всюду, то и $v(x) \in \mathfrak{X}$. Примерами таких семейств могут служить L^{M_1}, L_{M_1}, $L_{M_1}^{\chi}$.

Теорема 2. *Пусть $d < \infty$. Тогда для того, чтобы оператор h действовал из L^M в $\mathfrak{X}$, достаточно, а если L^M состоит из тех же функций, что и L^{∞}, то и необходимо выполнение следующего условия*:

$$\sup_{|u| \leqslant \alpha} |g(u, x)| \equiv a_\alpha(x) \in \mathfrak{X}$$

для любого неотрицательного α.

Отметим еще следующее предложение.

Теорема 3. *Пусть* $d=\infty$ *и* $d_1<\infty$. *Тогда для того, чтобы оператор* h *действовал из какого-либо класса* L^M, L_M, L^{χ}_M *в* L^{M_1}, *необходимо, а если* L^{M_1} *состоит из тех же функций, что и* L^{∞}, *то и достаточно выполнение следующего условия: существует постоянная* C *такая, что почти при всех* $x\in B$ $|g(u,x)|\leqslant C$ *для* $u\in(-\infty,+\infty)$.

Данная теорема обобщает предложение из ([3]) о действии оператора h из L^p в L^{∞}.

4. В ([3]) было опубликовано необходимое и достаточное условие действия оператора h из класса L^p в класс L^{p_1} в виде некоторого неравенства для функции $g(u,x)$. Подобные условия получаются из теоремы 1 и для обобщенных пространств Орлича. Приведем два таких предложения. Положим $M_1^{-1}(v)=\sup\{u: u\geqslant 0,\ M_1(u)\leqslant v\}$, $v\geqslant 0$. $M_1^{-1}(v)$ — неубывающая и непрерывная функция на $[0,\infty)$.

Теорема 4. *Для того чтобы оператор* h *действовал из* L^M *в* L^{M_1}, *необходимо и достаточно выполнение следующего условия: каждому положительному числу* λ *соответствуют: функция* $a_\lambda(x)\in L^{M_1}$ *и положительные числа* α_λ *и* β_λ *такие, что*

$$|g(u,x)|\leqslant a_\lambda(x)+\alpha_\lambda M_1^{-1}[\beta_\lambda M(\lambda|u|)]$$

для всех $x\in B$, $\lambda u\in\langle -d,d\rangle$.

Говорят ([6]), что функция $M_1(u)$ удовлетворяет Δ_2-условию, если $d_1=\infty$ и $M_1(2u)\leqslant CM_1(u)$ при $u\geqslant u_0\geqslant 0$, где $C=\text{const}$. В дальнейшем, когда речь будет идти о Δ_2-условии, мы будем предполагать $u_0=0$, если $\operatorname{mes} B=\infty$.

Теорема 5. *Для того чтобы оператор* h *действовал из* L_M *в* L_{M_1}, *необходимо, а если* $M_1(u)$ *удовлетворяет* Δ_2-*условию, то и достаточно, чтобы для всех* $x\in B$, $u\in\langle -d,d\rangle$ *выполнялось неравенство*

$$|g(u,x)|\leqslant a(x)+M_1^{-1}[bM(|u|)], \tag{2}$$

где $a(x)\in L_{M_1}$, $b>0$.

Данная теорема обобщает предложение из ([3]) о действии оператора h из L^p в L^{p_1}, когда $p_1<\infty$. Предложения, аналогичные теоремам 4 и 5, имеют место и в других случаях теоремы 1.

Замечание. Если в теореме 5 заменить неравенство (2) неравенством

$$|g(u,x)|\leqslant\max\{a(x),\ M_1^{-1}[bM(|u|)]\},$$

то не нужна оговорка о Δ_2-условии для функции $M_1(u)$.

5. Рассмотрим теперь вопрос об ограниченности и непрерывности оператора h (ср. ([12])).

Теорема 6. *Если оператор* h *действует из* Z *в* L^{M_1}, *где* Z *совпадает с каким-либо из классов:* L^M, L_M, L^{χ}_M, *то он ограничен на* S, *где* S *совпадает с* L^M *при* $Z=L^M$, *с единичным шаром* $\|u\|_M\leqslant 1$ *пространства* L^M *при* $Z=L_M$, *с шаром* $D=\{u(x):\ \|u\|_M=\lambda^{-1}\}$ *при* $Z=L^{\chi}_M$ (λ — *число, фигурирующее в теореме* 1 *в случае действия оператора* h *из* L^{χ}_M *в* L^{M_1}).

Теорема 7. *Если оператор* h *действует из* L^M *в* $L^{\chi}_{M_1}$ *или из* L^{χ}_M *в* $L^{\chi}_{M_1}$, *то он непрерывен.*

Отметим, что имеет место и следующее предложение: если оператор h действует из некоторого шара пространства L^M в $L^{\chi}_{M_1}$, то он непрерывен в каждой внутренней точке этого шара.

6. Пусть оператор h действует из L^M в L^{M_1}, где $M(u)$ и $M_1(u)$ — взаимно дополнительные функции Юнга (см. [5] и [8], стр. 99). Так же, как в [4], рассмотрим функционал

$$f(u) = \int_B dy \int_0^{u(y)} g(v, y)\, dv, \tag{3}$$

относительно которого справедливы следующие предложения.

Теорема 8. *Если оператор h действует из L^M в L^{M_1}, то функционал $f(u)$ удовлетворяет условию Липшица в любом шаре пространства L^M.*

Теорема 9. *Если оператор h действует из L^M в L^{M_1}, то он является градиентом функционала* (3): $\operatorname{grad} f(u) = hu$, *т. е. f — потенциал оператора h.*

Аналогичные предложения имеют место для функционала $f(u)$, когда оператор h действует из L_M или L_M^χ в L^{M_1}.

7. Непрерывность функционала (3) используется, когда вариационным методом [1] доказывается существование собственных функций оператора Гаммерштейна $\Gamma = Ah$ или решений уравнений $\Gamma u = u$, где A — линейный интегральный оператор. При этом приходится требовать, чтобы A был вполне непрерывным оператором из L^{M_1} или $L_{M_1}^\chi$ в L^M. Если, однако, функционал $f(u)$ слабо полунепрерывен, то при доказательстве существования собственных функций оператора Γ или решений уравнения $\Gamma u = u$ можно отказаться от требования полной непрерывности оператора A, заменив это требованием ограниченности оператора A. Ввиду этого важно установить условия слабой полунепрерывности функционала (3). Приведем одно такое предложение.

Теорема 10. *Пусть функция $g(u, x)$, порождающая оператор h из L^M в L^{M_1} или в $L_{M_1}^\chi$, является неубывающей (невозрастающей) по u почти при каждом фиксированном $x \in B$. Тогда функционал $f(u)$, определенный равенством* (3), *слабо полунепрерывен снизу (сверху) в L^M.*

8. В заключение отметим, что предложения, установленные в настоящей работе, путем использования топологических или вариационных методов приводят к новым признакам существования как собственных функций оператора Γ, так и решений уравнения $\Gamma u = u$.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
7 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. М. Вайнберг, Вариационные методы исследования нелинейных операторов, 1956. [2] М. М. Вайнберг, ДАН, **61**, № 6 (1948); Усп. матем. наук, **4**, в. 3 (31), 130 (1949); Матем. сборн., **26** (68), 3 (1950). [3] М. М. Вайнберг, ДАН, **73**, № 2 (1950); ДАН, **92**, № 2 (1953). [4] М. М. Вайнберг, Усп. матем. наук, **7**, в. 4 (1952). [5] A. C. Zaanen, Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Proc., **52**, № 5—6 (1949); Linear Analysis, Amsterdam.— N. Y. 1953. [6] Z. Birnbaum, W. Orlicz, Stud. Math., **3**, 1 (1931). [7] W. Orlicz, Bull. Intern. Acad. Polon., ser. A, Cracovie, № 8—9 (1932); № 3—4 (1936). [8] А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939. [9] М. А. Красносельский, Я. Б. Рутицкий, Тр. семинара по функциональн. анализу, Воронеж, в. 1 (1956). [10] И. В. Шрагин, ДАН, **117**, № 1 (1957). [11] W. A. J. Luxemburg, Banach Function Spaces, Thesis Delft Techn. Univ., Assen, 1955. [12] Я. Б. Рутицкий, Допов. АН УРСР, № 3 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

М. Д. ДОЛЬБЕРГ

О РАЗЛОЖЕНИИ ПОЗИТИВНОГО ЯДРА В БИЛИНЕЙНЫЙ РЯД

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 6 II 1958*)

Предметом настоящей заметки является некоторое обобщение теоремы Мерсера о разложении позитивного ядра в билинейный ряд.

Пусть $K(x, s)$ — непрерывное, симметрическое и позитивное ядро, заданное в квадрате $a \leqslant x,\ s \leqslant b$. Рассмотрим функции ограниченной вариации $p_i(x)$, заданные на интервале $\langle a, b\rangle$, и определим по ним функции $\Phi_i(x)$ и числа a_{ij}:

$$\Phi_i(x) = \int_a^b K(x, s)\, dp_i(s), \quad a_{ij} = \int_a^b \Phi_i(x)\, dp_j(x).$$

Последовательность функций $\{p_i(x)\}$ будем называть последовательностью связей, если отличны от нуля определители

$$\Delta_n = |a_{ij}|_{i,j=1}^{n}, \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Нетрудно доказать, что если ядро является вырожденным, то последовательность связей будет состоять из конечного числа функций, а также, что для любого невырожденного ядра всегда можно построить бесконечную последовательность связей. В дальнейшем мы будем рассматривать лишь бесконечные последовательности связей, так как для вырожденных ядер полученные нами результаты тривиальны.

По ядру $K(x, s)$ и последовательности связей построим ядра $R_n(x, s)$, определяемые равенствами:

$$R_0(x, s) = K(x, s), \qquad R_n(x, s) = \frac{1}{\Delta_n} \begin{vmatrix} K(x, s) & \Phi_1(x) \ldots \Phi_n(x) \\ \Phi_1(s) & \\ \vdots & \Delta_n \\ \Phi_n(s) & \end{vmatrix}, \quad n > 0. \tag{1}$$

Из тождества Сильвестра, примененного к определителям, входящим в (1), следует рекуррентное соотношение

$$R_n(x, s) = R_{n-1}(x, s) - \frac{\int_a^b R_{n-1}(x, t)\, dp_n(t) \int_a^b R_{n-1}(s, t)\, dp_n(t)}{\int_a^b \int_a^b R_{n-1}(x, s)\, dp_n(x)\, dp_n(s)}, \tag{2}$$

при помощи которого, применяя индукцию, легко доказать позитивность ядер $R_n(x, s)$. Заметим также, что из равенства (1) следует соотношение

$$\int_a^b R_n(x, s)\, dp_i(s) = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, n.$$

Для произвольной последовательности связей справедлива следующая теорема.

Теорема 1. *Симметрическое, позитивное и непрерывное ядро $K(x, s)$ представимо билинейным рядом*

$$K(x,s) = R(x,s) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\int_a^b R_{i-1}(x,t)\,dp_i(t) \int_a^b R_{i-1}(s,t)\,dp_i(t)}{\int_a^b \int_a^b R_{i-1}(x,s)\,dp_i(x)\,dp_i(s)}, \tag{3}$$

равномерно сходящимся по двум переменным. При этом $R(x, s)$ является также симметрическим, позитивным и непрерывным ядром и имеют место равенства

$$\int_a^b R(x,s)\,dp_i(s) = 0, \quad i = 1, 2, \ldots \tag{4}$$

Укажем основные этапы доказательства. Из позитивности ядра и рекуррентного соотношения (2) следует, что

$$0 \leqslant R_n(x,x) \leqslant R_{n-1}(x,x);$$

это приводит к сходимости последовательности $R_n(x, s)$ при $x = s$. Из того же рекуррентного соотношения легко получить неравенства, доказывающие сходимость рассматриваемой последовательности функций во всем квадрате. Эти же неравенства убеждают в том, что последовательность $\{R_n(x, s)\}$ будет равномерно сходиться в квадрате, если она равномерно сходится на диагонали квадрата.

Так как функции $R_n(x, x)$ образуют монотонно убывающую последовательность непрерывных функций, то, в силу теоремы Дини, для доказательства равномерной сходимости достаточно доказать непрерывность предельной функции.

При помощи последовательного применения соотношения (2) представляем ядро $K(x, s)$ суммой двух позитивных ядер, одно из которых $R_n(x, s)$, и доказываем, что, если позитивное непрерывное ядро равно сумме зависящих от n позитивных непрерывных ядер, имеющих пределы, то предельные ядра этих последовательностей также непрерывны. Перечисленные утверждения показывают равномерную сходимость ряда (3) и указанные в теореме свойства функции $R(x, s)$.

Из теоремы 1 непосредственно следует теорема о разложении позитивного ядра по фундаментальным функциям нагруженного интегрального уравнения с произвольной функцией распределения *.

Действительно, пусть $\sigma(t)$ — функция ограниченной вариации и $\{\lambda_i\}$ и $\{\varphi_i(x)\}$ — соответственно, совокупности всех характеристических чисел и фундаментальных функций интегрального уравнения

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b K(x,t)\,\varphi(t)\,d\sigma(t), \tag{5}$$

причем функции $\varphi_i(x)$ выбраны так, что

$$\int_a^b \varphi_i(t)\,\varphi_j(t)\,d\sigma(t) = \begin{cases} 0, & i \neq j, \\ \operatorname{sign}\lambda_i, & i = j. \end{cases}$$

Если в выражении (3) положить

$$p_i(x) = \int_a^x \varphi_i(t)\,d\sigma(t), \tag{6}$$

* Этот результат впервые получил М. Г. Крейн (1), исходя из других соображений.

то непосредственно получаем требуемое разложение

$$K(x, s) = R(x, s) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_i(x)\,\varphi_i(s)}{|\lambda_i|}.$$

Можно доказать, что функция $R(x, s)$, входящая в последнее выражение, такова, что

$$\int_a^b R^2(x, t)\, d\sigma(t) = 0.$$

Таким образом, $R(x, s) = 0$, если $\sigma(t)$ — монотонная функция и по крайней мере одно из чисел x, s принадлежит множеству точек роста функции $\sigma(t)$.

Последовательность связей будем называть полной на множестве E, если вне этого множества $dp_i(x) = 0$ $(i = 1, 2, \ldots)$ и если любая непрерывная функция $f(x)$, удовлетворяющая условиям

$$\int_a^b f(x)\, dp_i(x) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots),$$

тождественно равна нулю на E.

Пусть $R(x, s)$ — остаточная функция, отвечающая полной на E последовательности связей, и пусть $\sigma(t)$ — произвольная монотонная функция, у которой множество точек роста совпадает с E.

Мы доказываем, что если $R^*(x, s)$ является остаточной функцией, входящей в разложение ядра по фундаментальным функциям уравнения (5), то

$$R^*(x, s) = R(x, s).$$

Полученное равенство приводит к теоремам:

Теорема 2. *Остаточные функции, отвечающие двум различным последовательностям связей, полным на одном и том же множестве, совпадают.*

Теорема 3. *Остаточная функция, входящая в разложение симметрического, позитивного и непрерывного ядра по фундаментальным функциям нагруженного интегрального уравнения с монотонной функцией распределения, не зависит от вида функции распределения и однозначно определяется множеством ее точек роста.*

Для приближенного решения некоторых задач существенно указать такую последовательность связей, которая приводила бы к наилучшей (в определенном ниже смысле) сходимости ряда (3).

С этой целью используем указанные в [2] необходимые и достаточные условия, которым должны удовлетворять первые n функций последовательности связей для того, чтобы максимум интеграла

$$\int_a^b \int_a^b R_n(x, s)\, dQ(x)\, dQ(s) \tag{7}$$

был минимален. Используя теорему Куранта [3] о мини-максимальных свойствах собственных значений, нетрудно показать, что связи, построенные по правилу (6), являются искомыми, однако мы показали, что, наряду с упомянутыми связями, существуют также и другие связи, решающие поставленную задачу. Из сделанного замечания следует, что разложение ядра по фундаментальным функциям интегрального уравнения является, в определенном смысле, наилучшим, так как максимумы квадратичных форм вида

(7), построенных на разности ядра и частных сумм ряда (3), будут минимальны при любом n ($n=1, 2,\ldots$).

Пусть ядро $K(x, s)$ будет функцией Грина дифференциального оператора L_{2n} при некоторых штурмовых граничных условиях. Будем считать, что последовательность связей полна на множестве E, состоящем из конечного числа интервалов. Если интервалы $\langle\alpha_k, \beta_k\rangle$ дополняют множество E до интервала $\langle a, b\rangle$, то остаточная функция однозначно определяется следующей теоремой.

Теорема 4*. а) *При x и s, принадлежащих интервалу $\langle\alpha_k, \beta_k\rangle$, $R(x, s)$ является функцией Грина дифференциального оператора L_{2n} на этом интервале. На конце рассматриваемого интервала, совпадающем с границей интервала $\langle\alpha_k, \beta_k\rangle$, $R(x, s)$ удовлетворяет тем же граничным условиям, что и $K(x, s)$; на конце интервала $\langle\alpha_k, \beta_k\rangle$, являющемся внутренней точкой интервала $\langle a, b\rangle$, функция $R(x, s)$ и все ее производные по x до $(n-1)$-го порядка включительно равны нулю.*

б) $R(x, s) = 0$, *если одна из точек x, s принадлежит интервалу $\langle\alpha_k, \beta_k\rangle$, а другая лежит вне этого интервала, а также, если одна из точек x, s принадлежит E.*

В заключение отметим, что полученные нами в ходе доказательства теоремы 2 достаточные условия сходимости билинейного ряда к ядру могут быть существенно ослаблены. (В работе М. Г. Крейна [5] указаны в весьма общей постановке необходимые и достаточные условия такого разложения.)

Поступило
6 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Г. Крейн, Сборн., посвящен. памяти акад. Д. А. Граве, М.— Л., 1940. [2] М. Д. Дольберг, Зап. матем. отд. физ.-матем. фак. и Харьковск. матем. общ., **25**, сер. 4 (1957). [3] Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, **1**, 1951. [4] М. Д. Дольберг, ДАН, 85, № 1 (1952). [5] М. Г. Крейн, Укр. матем. журн., № 4 (1949).

* В одном частном случае аналогичный результат был нами получен раньше в связи с изучением распределения собственных значений дифференциального оператора с малым коэффициентом при старшей производной ([4]).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

В. Д. ЕРОХИН

ОБ АСИМПТОТИКЕ ε-ЭНТРОПИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 I 1958)

1. Пусть K — континуум на плоскости комплексного переменного z и G — область, содержащая K. Обозначим через A_G^K нормированное пространство, точками которого являются все функции $f(z)$, однозначные и аналитические в области G, и за норму $\|f\|$ принят $\max\limits_{z\in K}|f(z)|$. Если еще фиксировать константу $M>0$, то в пространстве A_G^K выделяется компакт $A_G^K(M)$, состоящий из всех функций $f(z)$, для которых $\sup\limits_{z\in G}|f(z)|\leqslant M$. Как обычно, $H_\varepsilon(F)$ обозначает ε-энтропию компакта F. Нас интересует задача асимптотики при $\varepsilon\to 0$ величины $H_\varepsilon(A_G^K(M))$. Ответ этой задачи не зависит от того, какой точный смысл для символа H_ε мы выберем из всех, приданных ему А. Н. Колмогоровым (1), а также А. Г. Витушкиным (2). Можно считать, например, что $H_\varepsilon=\log N_\varepsilon$, где N_ε — число точек минимальной ε-сети компакта*.

После первого в этом направлении результата А. Н. Колмогорова (1):

$$0<\tau_1(K/G)<H_\varepsilon(A_G^K(M))\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^{-2}<\tau_2(K/G)<+\infty^{**}$$

естественно возник вопрос: в каких случаях существует предел

$$\lim_{\varepsilon\to 0}H_\varepsilon(A_G^K(M))\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^{-2}$$

и как его найти.

Некоторые частные результаты в рассматриваемой задаче были недавно получены А. Г. Витушкиным (2). Эти результаты А. Г. Витушкина полностью содержатся в сообщаемых здесь теоремах 1, 2 и 3.

2. Далее континуум K предполагается отличным от одной точки и от всей плоскости. $\{D_q\}$ — последовательность областей, смежных с K. Произвольная область G, содержащая K, называется «элементарной окрестностью K», если каждая из областей $G_q=D_q\cap G$ не более чем двусвязна. Окрестность называется невырожденной, если она отлична от всей плоскости с исключенными в конечном числе точками. Через R_q обозначается модуль двусвязной области G_q $(1<R_q\leqslant+\infty)$; если же G_q односвязна, то полагаем $R_q=+\infty$.

Теорема 1. *Пусть K — произвольный континуум и G — его произвольная элементарная невырожденная окрестность. Тогда имеет место асимптотика*

* Все логарифмы берутся при основании 2.
** Область G не должна вырождаться.

$$H_\varepsilon(A_G^K(M)) \approx \tau(K/G)\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^2,$$

где

$$\tau(K/G) = \sum_q \frac{1}{\log R_q}.$$

Доказательство будет намечено в пп. 5—8.

Отметим здесь еще одно неравенство. Пусть F — замкнутое множество емкости c и G — произвольный круг радиуса r, содержащий F. Тогда

$$H_\varepsilon(A_G^F(M)) \geqslant \frac{1}{\log_c^r}\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^2.$$

3. Рассмотрим пространство n комплексных переменных $z_1, z_2, \ldots, z_n$ и в этом пространстве область G и континуум $K \subset G$. В этой общей постановке вопрос об асимптотике $H_\varepsilon(A_G^K(M))$ остается открытым. Мы можем привести здесь лишь результат, относящийся к случаю полицилиндрических области и континуума.

Теорема 2. *Пусть на каждой из плоскостей z_p $(p = 1, 2, \ldots, n)$ фиксированы произвольный континуум K_p и его произвольная элементарная невырожденная окрестность G_p. Положим $K = K_1 \times K_2 \times \ldots \times K_n$, $G = G_1 \times G_2 \times \ldots \times G_n$. Тогда*

$$H_\varepsilon(A_G^K(M)) \approx \tau_n(K/G)\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^{n+1},$$

где

$$\tau_n(K/G) = \frac{2}{(n+1)!}\prod_{p=1}^{n}\tau(K_p/G_p).$$

Эта теорема получается индукцией по n с помощью допредельных соотношений, устанавливаемых при доказательстве теоремы 1.

4. Рассмотрим пространство $E_{\sigma,s}^K(c)$ целых функций $f(z_1, z_2, \ldots, z_n)$ порядка $s = (s_1, s_2, \ldots, s_n)$ типа $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$, точнее, — класс всех функций $f(z)$, для которых неравенство

$$|f(z)| \leqslant c\exp\left[\sigma_1|z_1|^{s_1} + \sigma_2|z_2|^{s_2} + \ldots + \sigma_n|z_n|^{s_n}\right]$$

выполняется при любом $z = (z_1, z_2, \ldots, z_n)$; при этом $\|f\| = \max_{z\in K}|f(z)|$, K — ограниченный континуум. Мы предполагаем что $\sigma_p > 0$, $s_p > 0$ $(p = 1, 2, \ldots, n)$, так как иначе дело сводится к меньшему числу переменных. Следующий результат является простым обобщением соответствующей формулы А. Г. Витушкина, доказанной им в случае, когда K есть произведение кругов.

Теорема 3. *Пусть K — произвольный ограниченный континуум в n-мерном комплексном пространстве. Пусть $i_1, i_2, \ldots, i_m$ — номера всех координатных плоскостей (z_p), проекция K на каждую из которых не есть точка. Тогда*

$$H_\varepsilon(E_{\sigma,s}^K(c)) \approx \frac{2}{(m+1)!}\,s_{i_1}s_{i_2}\ldots s_{i_m}\left(\log\frac{c}{\varepsilon}\right)^{m+1}\left(\log\log\frac{c}{\varepsilon}\right)^{-m}.$$

5. Метод доказательства теоремы 1 содержится в моей заметке ([3]). Там показано, как строится последовательность функций $e_{qn}(z)$, аналитических в G, такая, что:

1) $f(z) = a_{00} + \sum_q\sum_{n=1}^{\infty} a_{qn}e_{qn}(z)$ для любой $f(z)$, аналитической в G.

2) Разложение 1) единственно; этот пункт для нас очень важен.

3) Имеют место следующие свойства $e_{qn}(z)$ и коэффициентов a_{qn}:

1°. $\|e_{qn}\| < C(\delta)(1+\delta)^n$.

2°. $\sup\limits_{z\in G} |e_{qn}(z)| < C(\delta)(1+\delta)^n R_q^n$.

3°. $|a_{qn}| < \dfrac{M}{R_q^n} C(\delta)(1+\delta)^n$.

4°. $|a_{qn}| < C\|f\|$ *.

($\delta > 0$ произвольно, q и n любые; C и $C(\delta)$ зависят лишь от K и G.)

6. Будем пользоваться как исходным понятием «абсолютной» ε-энтропии: $H_\varepsilon = \log N_\varepsilon$, где N_ε — наименьшее число множеств диаметра не больше 2ε, на которые можно разбить компакт. Тогда, очевидно, $N_\varepsilon^{(c)} \leqslant N_\varepsilon \leqslant N_\varepsilon^{(a)}$, где $N_\varepsilon^{(c)}$ число точек в произвольной 2ε-цепи, лежащей в компакте (α-цепью называется любое множество, точки которого попарно удалены больше чем на α), а $N_\varepsilon^{(a)}$ — число точек в произвольной ε-сети для компакта, причем сами элементы сети принадлежат произвольному метрическому расширению компакта (у нас таким расширением будет пространство A_G^K).

7. Положим

$$A_{qn}^{(c)} = \frac{1}{4} M \frac{1}{(q+1)^2 n^2 C(\delta)(1+\delta)^n R_q^n} \quad (q \geqslant 0,\ n \geqslant 1).$$

В круге $|a_{qn}^{(c)}| \leqslant A_{qn}^{(c)}$ возьмем $N_{q,n,\varepsilon}^{(c)} > (A_{qn}^{(c)}/2\varepsilon C)^2$ точек, попарно удаленных более чем на $2\varepsilon C$. Пусть эти точки суть $a_{qn,m_{qn}}^{(c)}$ ($m_{qn} = 1, 2, \ldots, N_{q,n,\varepsilon}^{(c)}$). Номер $n_{q,\varepsilon}^{(c)}$ определяется как последний из номеров n, для которых $A_{qn}^{(c)} > 2\varepsilon C$. Рассмотрим все суммы вида

$$S^{(c)}(z) = \sum_q \sum_{n=1}^{n_{q,\varepsilon}^{(c)}} a_{qn,m_{qn}}^{(c)} e_{qn}(z).$$

Из 2° следует, что $\sup|S^{(c)}(z)| \leqslant M$, а из 4° и 2), что $\|S_1^{(c)}(z) - S_2^{(c)}(z)\| > 2\varepsilon$ для любых двух различных сумм рассматриваемого вида. Другими словами, суммы $S^{(c)}(z)$ образуют 2ε-цепь в компакте $A_G^K(M)$. Отсюда заключаем, что

$$H_\varepsilon(A_G^K(M)) \geqslant \sum_q \sum_{n=1}^{n_{q\varepsilon}^{(c)}} \log N_{q,n,\varepsilon}^{(c)} \geqslant \cdots$$

$$\cdots \geqslant \sum_q \frac{1}{\log[R_q(1+\delta)]} \left(\log \frac{M}{\varepsilon}\right)^2 - C_1(\delta) \log \frac{1}{\varepsilon} \cdot \log\log \frac{1}{\varepsilon}$$

при достаточно малых ε. Поэтому

$$\varlimsup_{\varepsilon\to 0} H_\varepsilon \left(\log \frac{M}{\varepsilon}\right)^{-2} \geqslant \sum_q \frac{1}{\log[R_q(1+\delta)]}.$$

---

* В 4° предполагается, что длина границы области D_q ($q = 0, 1, \ldots$) конечна. Это же предполагается в п. 7; общий случай возможно получить надлежащим предельным переходом.

Наконец, так как левая часть не зависит от δ и так как δ произвольно:

$$\overline{\lim_{\varepsilon\to 0}} H_\varepsilon(A_G^K(M))\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^{-2} \geqslant \sum_q \frac{1}{\log R_q}.$$

8. Как указано в ([3]), для любой функции $f(z)\in A_G^K$ и для любого $\delta>0$ существует постоянная $A(\delta)$, зависящая лишь от $\sup_{z\in G}|f(z)|$, если функция ограничена в G, и такая, что

$$\left\|f(z)-a_{00}-\sum_q\sum_{n=1}^{n_q} a_{qn}e_{qn}(z)\right\| \leqslant A(\delta)\sum_q\left(\frac{1+\delta}{R_q}\right)^{n_q}.$$

Выберем $n_{q,\varepsilon}^{(a)}$ так, чтобы $((1+\delta)/R_q)^{n_{q,\varepsilon}^{(a)}} < \varepsilon/4A(\delta)(q+1)^2$, но для $n_{q,\varepsilon}^{(a)}-1$ это неравенство еще не выполнялось. Положим $A_{qn}^{(a)} = MC(\delta)(1+\delta)^n/R_q^n$. В круге $|a_{qn}^{(a)}| \leqslant A_{qn}^{(a)}$ возьмем $N_{q,n,\varepsilon}^{(a)} < (2A_{qn}^{(a)}/\varepsilon_{qn})^2$ точек, образующих ε_{qn}-сеть для этого круга, где $\varepsilon_{qn} = \varepsilon/12(q+1)^2(n+1)^2C(\delta)(1+\delta)^n$. Пусть эти точки суть $a_{qn,m_{qn}}^{(a)}$ $(m_{qn}=1,2,\ldots,N_{q,n,\varepsilon}^{(k)})$. Теперь, пользуясь 1° и 3°, видим, что всевозможные суммы

$$S^{(a)}(z) = a_{0,0,\varepsilon}^{(a)} + \sum_q\sum_{n=1}^{n_{q,\varepsilon}^{(a)}} a_{qn,m_{qn}}^{(a)}e_{qn}(z)$$

образуют ε-сеть для компакта $A_G^K(M)$. Отсюда

$$H_\varepsilon(A_G^K(M)) \leqslant \log N_{0,0,\varepsilon}^{(a)} + \sum_q\sum_{n=1}^{n_{q,\varepsilon}^{(a)}} \log N_{q,n,\varepsilon}^{(a)} \leqslant \cdots$$

$$\cdots \leqslant \sum_q \frac{1}{\log[R_q/(1+\delta)]}\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^2 + C_2(\delta)\log\frac{1}{\varepsilon}\cdot\log\log\frac{1}{\varepsilon}.$$

Поэтому

$$\overline{\lim_{\varepsilon\to 0}} H_\varepsilon\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^{-2} \leqslant \sum_q \frac{1}{\log[R_q/(1+\delta)]},$$

и, наконец, «полагая $\delta=0$», получаем

$$\overline{\lim_{\varepsilon\to 0}} H_\varepsilon(A_G^K(M))\left(\log\frac{M}{\varepsilon}\right)^{-2} \leqslant \sum_q \frac{1}{\log R_q}.$$

Поступило
11 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Колмогоров, ДАН, **108**, № 3, 385 (1956). [2] А. Г. Витушкин, ДАН, **117**, № 5 (1957). [3] В. Д. Ерохин, ДАН, **120**, № 4 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

Г. И. КАЦ

О ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЗАМКНУТОСТИ ВПОЛНЕ РЕГУЛЯРНЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 11 II 1958)

Вполне регулярное пространство G называется функционально-замкнутым (Q-пространством), если для любого вполне регулярного пространства S, содержащего G как плотное подмножество, существует непрерывная, заданная на G функция (возможно, неограниченная), которую нельзя продолжить непрерывным образом на S (1).

Вполне регулярное пространство G называется полным топологическим пространством, если оно полно относительно какой-нибудь своей равномерной структуры.

Через βG, как обычно, обозначим максимальное бикомпактное расширение G (2). Следующее определение полного топологического пространства эквивалентно приведенному ранее.

Вполне регулярное пространство G называется полным топологическим пространством, если для любой точки $x_0 \in \beta G - G$ найдется непрерывная обобщенная метрика $\rho(x, x')$ на G, непродолжимая в непрерывную обобщенную метрику на $x_0 \cup G$*.

А. А. Кубенский (4) изучил связь между функционально-замкнутыми и полными топологическими пространствами. Им доказано, что *каждое нормальное полное топологическое пространство достижимой мощности функционально-замкнуто* **. В настоящей заметке эта теорема обобщается на случай вполне регулярных пространств. Точнее, доказывается:

Теорема 1. *Полное топологическое пространство достижимой мощности функционально-замкнуто.*

Справедливость теоремы 1 следует из приведенного выше результата А. А. Кубенского и следующей теоремы.

Теорема 2. *Если функционально-замкнуты дискретные пространства мощности, не превосходящей m, то функционально-замкнуты любые полные топологические пространства мощности m* ***.

Лемма 1. *Для того чтобы вполне регулярное пространство G было функционально-замкнуто, необходимо и достаточно, чтобы для любой точки $x_0 \in \beta G - G$ нашлась непрерывная заданная на G функция, которую нельзя непрерывно продолжить на $x_0 \cup G$ ($x_0 \cup G$ рассматривается в относительной топологии как подпространство в βG).*

---

* Эквивалентность обычному определению легко следует из теоремы 1 (3). Обобщенной метрикой называется функция $\rho(x, x')$, удовлетворяющая всем условиям, справедливым для обычной метрики, за исключением $\rho(x, x') = 0 \to x = x'$. Обобщенная метрика $\rho(x, x')$ непрерывна, если совокупность всех точек таких, что $\rho(x, x') < \varepsilon$, открыта ($\varepsilon > 0$, x' фиксировано).

** Т. е. мощности меньше первой недостижимой. Мощность $p > c$ недостижима, если ее нельзя представить в виде $p = \sum_{\alpha \in A} 2^{m_\alpha}$, где все m_α и множество A имеют мощность, меньшую p.

*** Формулировки теорем 1 и 2 были сообщены автору Ю. М. Смирновым.

Необходимость утверждения очевидна. Докажем достаточность. Пусть G не является функционально-замкнутым пространством. Тогда существует вполне регулярное пространство S, содержащее G как плотное подпространство, причем каждая непрерывная заданная на G функция $f(x)$ продолжима в непрерывную функцию $F(y)$, определенную на S. Через K обозначим бикомпактное расширение пространства S и, следовательно, пространства G. Согласно известной теореме ([2]) существует непрерывное отображение $y=\psi(x)$ бикомпакта βG на K, оставляющее инвариантными точки из G ($\psi(x)=x$ при $x\in G$). Через x_0 обозначим прообраз какой-нибудь точки из $S-G$. Очевидно, $x_0\in\beta G-G$. Функция $F(\psi(x))$ непрерывна на $x_0\cup G$ и является продолжением функции $f(x)$. Итак, любую непрерывную на G функцию можно продолжить непрерывным образом на $x_0\cup G$. Отсюда следует достаточность утверждения леммы.

Лемма 2. *Пусть функция $f(x)$ непрерывна и определена на вполне регулярном пространстве G. Положим*

$$f_N(x)=\begin{cases} f(x) \text{ для точек } x\in G, \text{ в которых } |f(x)|\leqslant N;\\ N \quad » \quad » \quad x\in G, » \quad » \quad f(x)>N;\\ -N \quad » \quad » \quad x\in G, » \quad » \quad f(x)<-N. \end{cases}$$

Функция $f_N(x)$ ограничена и непрерывна на G и потому может быть непрерывно продолжена на βG ([2]). Через $F_N(x)$ обозначим продолженную функцию. Функция $f(x)$ может быть непрерывно продолжена на $x_0\cup G$ ($x_0\in\beta G$) тогда и только тогда, когда существует (кочечный) предел $\lim\limits_{N\to\infty}F_N(x_0)$. $\lim\limits_{N\to\infty}F_N(x_0)$ — значение продолженной функции в точке x_0.

Пусть функцию $f(x)$ можно непрерывно продолжить на $x_0\cup G$ и $\Phi(x)$ — продолженная функция. Выберем произвольное $N>|\Phi(x_0)|$ и возьмем столь малую окрестность $U(x_0)$ точки x_0, чтобы в ее точках имело место неравенство $N>|\Phi(x)|$. Итак, $\Phi(x)=F_N(x)$ при $x\in U(x_0)\cap G$, и поэтому $\Phi(x_0)=F_N(x_0)$. Поскольку N — произвольное достаточно большое число, имеем $\Phi(x_0)=\lim\limits_{N\to\infty}F_N(x_0)$.

Допустим теперь, что существует конечный предел $\lim\limits_{N\to\infty}F_N(x_0)$. Покажем, что функция

$$\Phi(x)=\begin{cases}\lim\limits_{N\to\infty}F_N(x_0) & \text{при } x=x_0;\\ f(x) & \text{при } x\in G,\end{cases}$$

заданная на $x_0\cup G$, является непрерывным продолжением функции $f(x)$. Достаточно лишь доказать непрерывность функции $\Phi(x)$ в точке x_0. Выберем произвольно $\varepsilon>0$ и затем N столь большим, чтобы выполнялись неравенства

$$N-|\Phi(x_0)|>2\varepsilon,\quad |\Phi(x_0)-F_N(x_0)|<\varepsilon. \tag{1}$$

Выберем далее столь малую окрестность $U(x_0)$ точки x_0, чтобы для $x\in U(x_0)\cap G$ имело место неравенство

$$|F_N(x_0)-F_N(x)|=|F_N(x_0)-f_N(x)|<\varepsilon. \tag{2}$$

Из неравенств (1), (2) следует, что $|f_N(x)|<|F_N(x_0)|+\varepsilon<|\Phi(x_0)|+2\varepsilon<N$, и поэтому $f_N(x)=f(x)$ для всех $x\in U(x_0)\cap G$. Но тогда из неравенств (1), (2) имеем $|\Phi(x_0)-f(x)|=|\Phi(x_0)-\Phi(x)|<2\varepsilon$ при всех $x\in U(x_0)\cap G$. Отсюда следует утверждение.

Из доказанной леммы легко следует справедливость следующей леммы.

Лемма 3. *Пусть G и H — вполне регулярные пространства; $R(x)$ — непрерывное отображение βG на βH, причем $R(G)=H$. Пусть $x_0\in\beta G-G$, $y_0=R(x_0)\in\beta H-H$ и $\varphi(y)$ — непрерывная функция на H, не продолжимая*

непрерывным образом на $y_0 \cup H$. *Непрерывную на* G *функцию* $\varphi(R(x)) = f(x)$ *нельзя непрерывно продолжить на* $x_0 \cup G$.

Лемма 4. *Пусть* $y = r(x)$ — *непрерывное отображение вполне регулярного пространства* G *на вполне регулярное пространство* H. *Отображение* $r(x)$ *может быть продолжено до непрерывного отображения бикомпакта* βG *на* βH.

Доказательство теоремы 2. Пусть G — полное топологическое пространство мощности m; x_0 — произвольная точка из $\beta G - G$. Ниже будет доказано существование непрерывной на G функции, непродолжимой непрерывным образом на $x_0 \cup G$. Согласно лемме 1 отсюда следует функциональная замкнутость G.

В соответствии с приведенным выше определением полного топологического пространства, существует непрерывная обобщенная метрика $\rho(x_1, x_2)$ на G, не продолжимая на $x_0 \cup G$.

Разобьем все точки пространства G на непересекающиеся классы, полагая, что две точки x_1 и x_2 из G входят в один и тот же класс при условии $\rho(x_1, x_2) = 0$ (и только в этом случае). Нетрудно убедиться, что значения функции $\rho(x_1, x_2)$ зависят лишь от классов y_1 и y_2, которым принадлежат точки x_1 и x_2. Поэтому равенство $\rho^*(y_1, y_2) = \rho(x_1, x_2)$, где x_1 и x_2 — точки из классов y_1 и y_2 соответственно, определяет функцию $\rho^*(y_1, y_2)$ на множестве классов H.

Легко проверить, что функция $\rho^*(y_1, y_2)$ определяет метрику на множестве H. Далее H рассматривается как метрическое пространство с метрикой $\rho^*(y_1, y_2)$.

Положим $y = r(x)$, где y — класс, которому принадлежит точка $x \in G$; $y = r(x)$ — однозначное отображение G на H. Из непрерывности обобщенной метрики $\rho(x, x')$ следует непрерывность отображения $y = r(x)$. Таким образом, $y = r(x)$ — непрерывное отображение вполне регулярного пространства G на метрическое (и, следовательно, вполне регулярное) пространство H. В соответствии с леммой 4 продолжим отображение $r(x)$ в непрерывное отображение $y = R(x)$ бикомпакта βG на βH. Функция $\widetilde{\rho}(x_1, x_2) = \rho^*(R(x_1), R(x_2))$ определена на множестве $R^{-1}(H) \supseteq G$. Нетрудно проверить, что функция $\widetilde{\rho}(x_1, x_2)$ определяет непрерывную обобщенную метрику на $R^{-1}(H)$. Если $x_1, x_2 \in G$, то

$$\widetilde{\rho}(x_1, x_2) = \rho^*(R(x_1), R(x_2)) = \rho^*(r(x_1), r(x_2)) = \rho^*(y_1, y_2) = \rho(x_1, x_2).$$

Таким образом, $\widetilde{\rho}(x_1, x_2)$ — продолжение обобщенной метрики $\rho(x_1, x_2)$ на $R^{-1}(H)$. По условию, обобщенная метрика $\rho(x_1, x_2)$ не продолжима на $x_0 \cup G$, поэтому $x_0 \notin R^{-1}(H)$ и, следовательно, $y_0 = r(x_0) \notin H$.

Воспользуемся теперь одной теоремой Катетова ([5]), из которой непосредственно следует в условиях теоремы 2 функциональная замкнутость метрических пространств мощности, не превосходящей m. По построению мощность метрического пространства H не превосходит мощности пространства G и, следовательно, H функционально-замкнуто. Согласно лемме 1 существует непрерывная заданная на H функция $\varphi(y)$, которую нельзя продолжить непрерывно на $y_0 \cup H$, но тогда, согласно лемме 3, непрерывную на G функцию $\varphi(R(x))$ нельзя непрерывно продолжить на $x_0 \cup G$.

Теорема 2 доказана.

Поступило
7 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Hewitt, Trans. Am. Math. Soc., **64**, № 1, 45 (1948) [2] П. С. Александров, Усп. матем. наук, **2**, № 1, 5 (1947). [3] Г. И. Кац, ДАН, **99**, № 6, 897 (1954). [4] А. А. Кубенский, ДАН, **117**, № 5, 748 (1957). [5] M. Katětov, Fund. Math, **38**, 73 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

О. А. ЛАДЫЖЕНСКАЯ

О ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ОБОБЩЕННЫХ РЕШЕНИЙ НЕКОТОРЫХ МНОГОМЕРНЫХ ВАРИАЦИОННЫХ ЗАДАЧ

(*Представлено академиком В. И. Смирновым 10 II 1958*)

Рассмотрим задачу о нахождении inf функционала

$$I(u) = \int_\Omega F(u_1, \dots, u_n)\, dx, \quad \text{где } dx = dx_1 \dots dx_n, \quad u_i = \frac{\partial u}{\partial x_i}.$$

Положим

$$|u(x)|_1 = \left[\sum_{k=1}^{n} u_k^2(x)\right]^{1/2}, \quad F_i = \frac{\partial F}{\partial u_i}, \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial u_i \partial u_j}.$$

Будем предполагать: Ω — ограниченной областью n-мерного эвклидова пространства; F — дважды непрерывно дифференцируемой функцией своих аргументов, удовлетворяющей условиям

$$m_1 |u|_1^p \leqslant F(u_k) \leqslant M_1 (|u|_1^p + 1), \quad m_1 > 0, \quad p \geqslant 2; \tag{1}$$

$$E_{ij}(u_k) \geqslant m_2 (|u|_1^{p-2} + 1), \quad m_2 > 0; \tag{2}$$

$$|F_i(u_k)| \leqslant M_2 (|u|_1^{p-1} + 1); \quad |F_{ij}(u_k)| \leqslant M_3 (|u|_1^{p-2} + 1). \tag{3}$$

Граничные значения допустимых к сравнению функций определяются функцией $\varphi(x)$, которую мы считаем заданной во всем Ω и принадлежащей пространству $W_p^1(\Omega)$. Пространство $W_p^k(\Omega)$ состоит из всех функций, суммируемых по Ω со степенью p вместе со своими обобщенными производными до порядка k. Норма в нем определяется равенством

$$\|u\|_{W_p^k} = \left\{\int_\Omega \left[|u|^p + \sum_{|s|=1}^{k} \sum_{(s)} |D^{(s)} u|^p\right] dx\right\}^{1/p}.$$

В работе (1) получены простые необходимые и достаточные условия возможности такого продолжения φ с границы на всю область Ω.

Для функционала I исследуем следующую вариационную задачу:

Найти $\inf I(u)$ среди всех функций u, удовлетворяющих условию $u(x) - \varphi(x) \in \overset{0}{W}{}_p^1(\Omega)$. Функцию, реализующую этот inf, назовем обобщенным решением задачи.

Пространство $\overset{0}{W}{}_p^1(\Omega)$ получено замыканием в норме $W_p^1(\Omega)$ множества всех непрерывно дифференцируемых в Ω функций, равных нулю вблизи границы.

Однозначная разрешимость этой вариационной задачи изящно и легко выводится из условий (1) и (2) и слабой компактности единичной сферы

пространства W_p^1 (это впервые было установлено Морреем ([2]); из последних работ см. работу В. И. Казимирова ([3])). Мы доказываем, что при перечисленных условиях имеет место:

Теорема 1. *Обобщенное решение и вариационной задачи имеет внутри* Ω *обобщенные вторые производные* u_{ij} *и удовлетворяет почти всюду уравнению Эйлера* $F_{ij}u_{ij} = 0$. *Для него конечен интеграл*

$$\int_{\Omega_1} (|u|_1^{p-2} + 1) \sum_{i,j} u_{ij}^2 dx \leqslant \text{const} \tag{4}$$

по любой строго внутренней подобласти Ω_1 *области* Ω. *Если* $\varphi(x) \in W_p^2(\Omega)$ *и граница* S *области* Ω *дважды ограниченно дифференцируема, то интеграл* (4) *ограничен для* $\Omega_1 = \Omega$.

Предположим еще, что $\varphi(x)$ непрерывно дифференцируема и граничная $(n-1)$-мерная поверхность $F\{x \in S,\ u|_S = \varphi|_S\}$ в $(n+1)$-мерном пространстве (x, u) обладает следующим свойством;

(Δ). Если взять любую точку $M(x_0, u_0)$ на F и провести через нее касательную к F $(n-1)$-мерную плоскость Π_{n-1}, а затем провести через Π_{n-1} две гиперплоскости Π_n и Π_n', образующие с гиперплоскостью $u = u_0$ углы $\pm(\pi/2 - \varepsilon)$, $\varepsilon > 0$, то F должна находиться в том двугранном углу, образованном Π_n и Π_n', который не содержит прямой $x = x_0$.

Это свойство (Δ) есть обобщение известного «свойства трех точек» на n-мерный случай.

Теорема 2. *Если дополнительно к условиям теоремы* 1 *известно, что* φ *имеет непрерывные первые производные и выполнено свойство* (Δ), *то обобщенное решение и вариационной задачи есть непрерывная функция, удовлетворяющая условию Липшица.*

Наметим основной ход доказательства этих теорем и будем предполагать, ради краткости изложения, $p = 2$. Первая часть теоремы 1 устанавливается так: для обобщенного решения u верно тождество

$$\delta I(u) = \int_\Omega F_i(u_k)\, \eta_i(x)\, dx = 0 \tag{5}$$

при любой $\eta \in \overset{0}{W}{}_2^1$. Возьмем в нем $\eta(x)$ равной нулю в какой-нибудь пограничной полоске, так что $\eta(x - \Delta x_l)$ тоже принадлежит $\overset{0}{W}{}_2^1$, и для нее верно (5). Тогда

$$0 = \frac{1}{\Delta x_l}\left\{\int_\Omega F_i(u_k(x))\, \eta_i(x - \Delta x_l)\, dx - \int_\Omega F_i(u_k(x))\, \eta_i(x)\, dx\right\} =$$

$$= \int_\Omega a_{ij}(x, \Delta x_l)\, u_{(l)j}(x)\, \eta_i(x)\, dx, \tag{6}$$

где положено

$$u_{(l)}(x) = \frac{u(x + \Delta x_l) - u(x)}{\Delta x_l},$$

$$a_{ij}(x, \Delta x_l) = \int_0^1 F_{ij}(\tau u_k(x + \Delta x_l) + (1 - \tau)\, u_k(x))\, d\tau.$$

Возьмем в (6) в качестве $\eta(x)$ функцию $u_{(l)}(x)\zeta(x)$, где $\zeta(x)$ есть непрерывно дифференцируемая неотрицательная функция, равная нулю в пограничной полосе, равная единице в $\Omega_1 \subset \Omega$ и удовлетворяющая в Ω условию $|\zeta|_1^2 \leqslant c_1|\zeta|$. Тогда из (6) будет следовать

$$\int_\Omega a_{ij} u_{(l)j} u_{(l)i} \zeta\, dx = -\int_\Omega a_{ij} u_{(l)j} u_{(l)} \zeta_i\, dx,$$

откуда нетрудно заключить, что

$$\int_{\Omega} \zeta \sum_{i=n}^{n} u_{(l)i}^2 dx \leqslant c_2 \int_{\Omega} u_{(l)}^2 dx \leqslant c_3, \tag{7}$$

причем c_3 не зависит от Δx_l. Отсюда, в свою очередь, следует, что u имеет обобщенные вторые производные в Ω, квадратично суммируемые по любой внутренней подобласти, и (в силу (5)) удовлетворяет уравнению Эйлера.

Пусть теперь $\varphi \in W_2^2$ и граница S дважды ограниченно дифференцируема. Введем новые координаты (y) так, чтобы какой-либо кусок границы S_1 лег на плоскость $y_n = 0$. Возьмем в качестве функций $\eta_l(y)$ одну из функций

$$[u_{(l)}(y) - \varphi_{(l)}(y)]\,\zeta(y), \quad l \leqslant n-1,$$

где $\zeta(y)$ есть функция того же типа, что и выше, но на этот раз она отлична от нуля вблизи S_1. Для такой η верно тождество (6) при $l \leqslant n-1$, а поэтому и неравенство (7). Отсюда заключим, что все производные $u_{li}(y)$, $l \leqslant n-1$, $i \leqslant n$, квадратично суммируются по некоторой окрестности S_1, а, в силу уравнения Эйлера, это же будет верно и для производной $u_{nn}(y)$. В конечное число шагов мы установим таким образом квадратичную суммируемость u_{li} по всей Ω. После этого из (6) сделаем заключение о справедливости тождества

$$\int_{\Omega} F_{ij}(u_k)\, u_{lj} \eta_i dx = 0 \tag{8}$$

при всех $\eta \in \overset{0}{W}{}_2^1$ (а не только при $\eta \in \overset{0}{W}{}_2^1$, равных нулю в пограничной полосе).

Переходим к доказательству второй теоремы. Из условий на граничную поверхность F и того факта, что с поверхности $u = u(x)$ нельзя срезать шапочки никакой плоскостью, следует что $\max\limits_S |u|_1 \leqslant c_4$ (заметим, что имеет смысл говорить о u_i на S, ибо $u \in W_2^2(\Omega)$). Далее доказываем, что, в силу $\max\limits_S |u|_1 \leqslant c_4$ и $u \in W_2^2(\Omega)$, функции

$$\xi = \begin{cases} u_l(x) - N, & u_l \geqslant N, \\ 0, & u_l < N, \end{cases}$$

будут принадлежать $\overset{0}{W}{}_2^1(\Omega)$ при $N \geqslant mc_4$, где m — некоторая фиксированная постоянная, определяемая только границей S. Поэтому в (8) можно взять $\eta = \xi$. Это даст

$$\int\limits_{\{u_l \geqslant N\}} F_{ij} u_{lj} u_{li} dx = 0,$$

откуда, в силу (2), следует, что почти всюду в Ω $u_l \leqslant N$. Аналогично докажем $u_N \geqslant -N$. Из ограниченности же обобщенных первых производных следует, что u эквивалентна непрерывной функции, удовлетворяющей условию Липшица. Теорема 2 доказана.

Вполне аналогично доказываются следующие обобщения теорем 1 и 2.

Теорема 1′. *Утверждения теоремы* 1 *справедливы для*

$$I(u) = \int_{\Omega} F(x, u, u_k)\, dx, \tag{9}$$

если F, *помимо условий* (1) — (3), *удовлетворяет еще следующим*:

$$|F_{in}| \leqslant M(|u|_1^{p-2} + 1), \quad |F_{ix_k}| \leqslant M(|u|_1^{p-1} + 1).$$

Теорема 2′. *Утверждение теоремы* 2 *справедливо для* (9), *если* F *удовлетворяет условиям теорем* 1′ *и* 2 *и при* $|u|_1 \geqslant N$ *имеет вид* $F(u_k)$.

Исследованию дифференциальных свойств решений вариационных задач посвящено много работ, однако бо́льшая часть из них относится к случаю двух пространственных переменных (С. Н. Бернштейн, Тонелли, Моррей, А. Г. Сигалов, Чезаре, Ниренберг и другие; из последних работ см. [5]. Для $n > 2$ получено значительно меньше результатов [4,6] и др.). Судя по реферативным журналам, этим вопросом много занимались итальянские математики (Миранда, Стампаккиа [8], Джорджи и др.). Непрерывность обобщенного решения исследуется в работе [7].

В настоящей работе мы предлагаем простой и естественный путь изучения обобщенных решений.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Бабич, Л. Н. Слободецкий, ДАН, **106**, № 4 (1956). [2] C. B. Morrey, Univ. Calif. Publ. Math. (N. S.), **1**, 1 (1943). [3] В. И. Казимиров, Усп. матем. наук, **11**, в. 3 (69) (1956). [4] C. B. Morrey, Ann. Math. Stud., № 33 (1954). [5] В. И. Плотников, ДАН, **116**, № 5 (1957). [6] H. O. Cordes, Math. Ann, **131**, 278 (1956). [7] Г. И. Шилова, ДАН, **102**, № 4 (1955). [8] G. Stampacchia, Ricerche di Mat., **1** (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР Ю. В. ЛИННИК

ДИСПЕРСИЯ ДЕЛИТЕЛЕЙ И КВАДРАТИЧНЫХ ФОРМ В ПРОГРЕССИЯХ И НЕКОТОРЫЕ БИНАРНЫЕ АДДИТИВНЫЕ ЗАДАЧИ

Пусть $\tau(n) = \tau_2(n) = \sum_{x_1 x_2 = n} 1$ — число делителей n; $\tau_k(n) = \sum_{x_1 x_2 \dots x_k} 1$; $Q(u, v)$ — целочисленная примитивная положительная бинарная квадратичная форма дискриминанта $d < 0$. Достаточная информация о поведении $\tau(n)$ и $Q(u, v)$ в арифметических прогрессиях позволяет решить некоторые интересные бинарные аддитивные задачи. Суммы

$$\sum_{\substack{m \equiv l \pmod D \\ m \leqslant n}} \tau(m); \tag{1}$$

$$\sum_{\substack{Q(u, v) \equiv n \pmod D \\ Q(u, v) \leqslant n}} 1 \tag{2}$$

при больших n и $D \leqslant n^{2/3 - \varepsilon_0}$ могут быть трактованы с помощью оценок Андре Вейля для суммы Клостермана (в дальнейшем ε_i, η_i, ζ_i — малые положительные константы). (По поводу (1) см. [1], стр. 22—29, и [2].)

Для таких значений D получаются формулы: при $(l, D) = 1$, $1 \leqslant l < D$

$$\sum_{\substack{m \equiv l \pmod D \\ m \leqslant n}} \tau(m) = n \ln n \cdot \frac{\varphi(D)}{D^2} \rho(n, D) + O(n^{1 - \alpha_1}); \tag{3}$$

$$\sum_{\substack{Q(u, v) \equiv n \pmod D \\ Q(u, v) \leqslant n}} 1 = \frac{2\pi n}{\sqrt{|d|}\, D} \sigma(n, D) + O(n^{1 - \alpha_1}), \tag{4}$$

где

$$\rho(n, D) = 1 - \frac{1}{\ln n}\left(1 - 2C_0 + 2 \sum_{p \mid D} \frac{\ln p}{p - 1}\right), \tag{5}$$

а $\sigma(n, D)$ определяется сложнее. Пусть $(n, D) = d_1$; $D = D_1 d_1$; $d_1 = d_{11} d_{12}$, где d_{11} состоит из простых множителей p/D_1, а $(d_{12}, D_1) = 1$. Далее, пусть $X_d(m) = (d/m)$. Тогда

$$\sigma(n, D) = \prod_{p \mid D} \left(1 - \frac{X_d(p)}{p}\right) \times \prod_{p \mid d_{11}} (1 + X_d(p) + \dots + X_d^{a_p}(p)) \times$$

$$\times \prod_{p \mid d_{11}} \left(1 + X_d(p) + \dots + X_d^{a_p - 1} + \frac{X_d^{a_p}(p)}{1 + X_d(p)/p}\right), \tag{6}$$

где $p^{a_p} \| d_{1i}$; $p^{a_p + 1} \nmid d_{1i}$.

Для некоторых бинарных аддитивных задач, однако, нужны формулы подобного типа для $D \leqslant n^{1 - \eta_0}$. Тогда оценки типа Андре Вейля уже не приводят к цели, и соответствующие формулы неизвестны. Однако для

решения соответствующих бинарных задач достаточно иметь формулы типа (3) и (4) не для всех больших D, а для «почти всех», что приводит к мысли рассматривать «дисперсию» числа делителей и значений $Q(u, v)$ в арифметических прогрессиях. Эти соображения приводят к формулам:

Теорема 1. *Пусть* $n^{1/2} \leqslant D_1 \leqslant n^{1-\eta_1}$, $D_2 = D_1^{1-\eta_2}$, $l \leqslant n$. *Тогда*

$$\sum_{\substack{(D, l)=1 \\ D_1 \leqslant D \leqslant D_1+D_2}} \Big(\sum_{\substack{m \equiv l \pmod D \\ m \leqslant n}} \tau(m) - \frac{n \ln n \cdot \varphi(D)}{D^2} \rho(n, D) \Big)^2 = O\Big(\frac{n^{2-\eta_3} D_2}{D_1^2}\Big). \qquad (7)$$

Теорема 2.

$$\sum_{D_1 \leqslant D \leqslant D_1+D_2} \Big(\sum_{\substack{Q(u, v) \equiv n \pmod D \\ Q(u, v) \leqslant n}} 1 - \frac{2\pi n}{\sqrt{|d|}\, D} \sigma(n, D) \Big)^2 = O\Big(\frac{n^{2-\eta_3}}{D_1^2} D_2\Big), \qquad (8)$$

где D_1 *и* D_2 *определяются как ранее.*

Эти теоремы дают «дисперсию» интересующих нас количеств в арифметических прогрессиях. Применяя очевидный аналог неравенства Чебышева, известного в теории вероятностей, можем вывести, что «почти для всех» D между D_1 и $D_1 + D_2$ будут иметь место формулы (3) и (4). Число исключительных D, для которых это не будет выполняться, равно $O(D_1^{1-\eta_4})$, а для $D \leqslant \sqrt{n}$ применяем также (3) и (4). При решении соответствующих бинарных аддитивных задач влияние исключительных D учитывается с помощью тривиальной оценки сверху.

Одной из задач, поддающихся такой трактовке, является проблема асимптотического выражения суммы

$$\sum_{m \leqslant n} \tau_2(m)\, \tau_k(m + l), \qquad (9)$$

которой занимались многие английские математики. Для $k = 2$ такое выражение дано в ([6]); для $k = 3$ в недавней работе С. Холи ([2]). При $k > 3$ излагаемые там способы неприменимы.

Сумма (9) совпадает с числом решений диофантова уравнения

$$x_1 x_2 - y_1 y_2 \ldots y_k = l, \quad 1 \leqslant x_1 x_2 \leqslant n. \qquad (10)$$

С помощью теоремы 1 удается доказать теорему, годную для любого k; для простоты формулировки берем $l = 1$.

Теорема 3. *При* $n \to \infty$, $k \geqslant 2$

$$\sum_{m \leqslant n} \tau_2(m)\, \tau_k(m + 1) \sim k!\, C_{k-1} S_k n (\ln n)^k, \qquad (11)$$

где

$$S_k = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n)\, n^{-2} \times \prod_{p \mid n} \Big(p \Big(1 - \Big(1 - \frac{1}{p} \Big)^{k-1} \Big) \Big);$$

$$C_{k-1} = \lim_{Y \to \infty} (\ln Y)^{-k+1} \int \cdots \int_{1 \leqslant y_1 \leqslant \ldots \leqslant y_{k-1} \leqslant Y (y_1 \ldots y_{k-1})^{-1}} (y_1 \ldots y_{k-1})^{-1}\, dy_1 \ldots dy_{k-1}.$$

Тот же метод позволяет получить для левой части (11) асимптотическое разложение вида

$$nP_k(\ln n) + O(n^{1-\zeta_0}), \qquad (12)$$

где P_k — полином k-й степени.

Пусть $Q(u, v)$ — ранее упоминавшаяся бинарная форма дискриминанта $d<0$; $\mathfrak{K}$ — поле алгебраических чисел, абелево над полем рациональных чисел дискриминанта $d_{\mathfrak{K}}$; $g>0$ — целое число, и пусть $(d, gd_{\mathfrak{K}})=1$.

Теорема 4. *При* $n>n_0(d, g, d_{\mathfrak{K}})$ *разрешимо уравнение*

$$n=Q(u, v)+gN(\mathfrak{a}), \tag{13}$$

где $N(\mathfrak{a})$ *— норма целочисленного идеала из* $\mathfrak{K}$. *Действует соответствующий асимптотический закон.*

В частном случае $\mathfrak{K}=k(\sqrt{-1})$, $N(\mathfrak{a})=z^2+t^2$ получаем уже известную теорему теории кватернарных квадратичных форм: $n=Q(u, v)+g(z^2+t^2)$. Другой частный случай получается за счет иного специального выбора $\mathfrak{K}$.

Теорема 5. *Для заданного* $D>0$ *и* $n>n_0(D)$ *разрешимо уравнение*

$$n=\Pi_1+\Pi_2, \tag{14}$$

где Π_1 *есть произведение простых чисел* $\equiv 1 \pmod 4$, Π_2 *— произведение простых чисел* $\equiv 1 \pmod D$. *Если считать* p/Π_1 *дважды, а* p/Π_2 $\varphi(D)$ *раз, то можно указать асимптотическую формулу для числа решений.*

При $D=4$ получается известная теорема о четырех квадратах. Для частного случая, когда абелево поле имеет дзета-функцию вида $A(s)=\zeta(s)\prod_{k=1}^{q-1}L(s, \chi_k)$, где χ_k отвечают вычетам степени по простому модулю, и когда $g=1$, асимптотическая формула для числа решений (13) имеет вид

$$\frac{2\pi n}{\sqrt{|d|}}\mathfrak{S}(n)+O(n^{1-\zeta_1}), \tag{15}$$

где

$$\mathfrak{S}(n)=\sum_{\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_{q-1}=1}^{\infty}\frac{\chi_1(\delta_1)\ldots\chi_{q-1}(\delta_{q-1})}{\delta_1\delta_2\ldots\delta_{q-1}}\sigma(n, \delta_1\delta_2\ldots\delta_{q-1}) \tag{16}$$

($\sigma(n, D)$ взято из (6)). Ряд $\mathfrak{S}(n)$ условно сходящийся, и $\mathfrak{S}(n)>1/\ln n$ для больших n.

Вывод теорем 1 и 2 основывается на теории представления больших чисел тернарными квадратичными формами, разработанной автором и А. В. Малышевым (см., например [1,3-5]). Здесь возможно лишь кратко пояснить его. Если раскрыть скобки в левой части (7), получаются суммы членов вида $\tau(Dv_1+l)\tau(Dv_2+l)$. Если $(Dv_1+l, Dv_2+l)=1$, то это произведение равно $\tau(D^2v_1v_2+Dl(v_1+v_2)+l^2)$, а последнее равно числу решений уравнения $D^2v_1v_2+Dl(v_1+v_2)+l^2=vw$, что можно свести, суммируя по D, к представлению числа $(l(v_1-v_2))^2$ формой u^2-vw при подходящих геометрических и конгруенциальных условиях (8), трактуется аналогично.

Поступило
7 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. В. Линник, Вестн. ЛГУ, № 5 (1955). [2] C. Hooley, Proc. Lond. Math. Soc., 7, № 27 (1957) [3] Ю. В. Линник, Изв. АН СССР, сер. матем., № 1 (1939). [4] Ю. В. Линник, Усп. матем. наук, 4, (33) 5 (1949). [5] Ю. В. Линник, А. В. Малышев, Усп. матем. наук, 8, № 5 (1953). [6] A. E. Ingham, J. Lond. Mat. Soc., № 2 (1927).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

В. А. МАРЧЕНКО и Ф. С. РОФЕ-БЕКЕТОВ

РАЗЛОЖЕНИЕ ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ СИНГУЛЯРНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 3 II 1958)

1. При решении нестационарных задач методом Фурье необходимо установить возможность разложения начальных данных по собственным функциям соответствующих краевых задач.

Формулы разложения для краевой задачи на полуоси:

$$l[y] \equiv y'' - q(x)\,y = -\lambda^2 y \quad (0 \leqslant x < \infty), \tag{A}$$

$$y'(0) - Ay(0) = 0, \tag{B}$$

когда задача самосопряженна (т. е. A и $q(x)$ вещественны), были впервые получены Г. Вейлем (1), который доказал существование спектральной функции $\rho(\lambda)$ (возможно, не единственной), порождающей эти формулы:

$$E_f(\lambda) = \int_0^\infty f(x)\,\omega(\lambda, x)\,dx, \quad f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E_f(\sqrt{\lambda})\,\omega(\sqrt{\lambda}, x)\,d\rho(\lambda) \tag{1}$$

(через $\omega(\lambda, x)$ обозначается решение уравнения (A) при начальных условиях $\omega(\lambda, 0) = 1$, $\omega'(\lambda, 0) = A$).

В настоящей заметке рассматривается произвольная несамосопряженная краевая задача (A) — (B) и аналогичные задачи для конечных и бесконечных систем дифференциальных уравнений *.

2. Рассмотрим сначала краевую задачу (A) — (B) для одного уравнения, когда $q(x)$ — произвольная комплекснозначная функция, суммируемая в каждом конечном интервале, и A — любое комплексное число. Для этой задачи мы дадим обобщение формул Вейля (1), в котором спектральная функция $\rho(\lambda)$ оказывается уже обобщенной функцией **, действующей в топологическом пространстве Z.

Определение. Линейное топологическое пространство Z есть множество всех четных целых функций конечной степени (ч. ц. ф. к. с.) $F(\lambda)$, суммируемых на оси $-\infty < \lambda < \infty$.

Последовательность $F_n(\lambda) \in Z$ сходится к нулю, если $\lim\limits_{n\to\infty} \int\limits_0^\infty |F_n(\lambda)|\,d\lambda = 0$ и степени σ_n функций $F_n(\lambda)$ ограничены в совокупности: $\sup\limits_n \sigma_n < \infty$.

---

* Формулы разложения для несамосопряженных (регулярных) задач на конечном интервале были получены Г. Биркгоффом и М. В. Келдышем. Частные случаи сингулярных несамосопряженных краевых задач рассмотрены в работах М. А. Наймарка, Б. Я. Левина, В. Б. Лидского.

** Понятие обобщенной функции было впервые введено С. Л. Соболевым и систематически развито в недавних работах Л. Шварца, И. М. Гельфанда — Г. Е. Шилова и других авторов. В настоящей заметке введение обобщенных функций ближе всего подходит под схему И. М. Гельфанда — Г. Е. Шилова (2), использованную ими при построении преобразований Фурье быстро растущих функций.

Непрерывные линейные функционалы $T(F)$, действующие в пространстве Z, будем называть обобщенными функциями T, полагая $T(F) = (F, T)$, а множество всех обобщенных функций, действующих в пространстве Z, обозначим через $T(Z)$.

Условимся, наконец, множество всех ч. ц. ф. к. степени $\leqslant \sigma$, суммируемых с квадратом на вещественной оси, обозначать через W_σ^2.

Теорема 1. *Каждая (вообще несамосопряженная) краевая задача* (A) — (B) *порождает обобщенную функцию* $R \in T(Z)$ *такую, что*

$$(E_f(\lambda)\, E_g(\lambda), R) = \int_0^\infty f(x)\, g(x)\, dx, \tag{2}$$

где $f(x)$ *и* $g(x)$ *— произвольные финитные функции из* $L^2(0, \infty)$, *а* $E_f(\lambda)$ *и* $E_g(\lambda)$*—их* ω*-преобразования Фурье* (1). *Если* $E_f(\lambda) \in L^1(0, \infty)$, *то*

$$f(x) = (E_f(\lambda)\, \omega(\lambda, x), R). \tag{3}$$

Обобщенная функция R называется спектральной функцией краевой задачи (A) — (B).

3. Зная спектральную функцию R задачи (A) — (B), можно построить для ядра $K(x, y)$ соответствующего оператора преобразования

$$\omega(\lambda, x) = \cos \lambda x + \int_0^x K(x, t) \cos \lambda t\, dt \tag{4}$$

линейное интегральное уравнение, полученное для самосопряженных задач впервые И. М. Гельфандом — Б. М. Левитаном ([3]):

$$K(x, y) + f(x, y) + \int_0^x K(x, t)\, f(t, y)\, dt = 0 \quad (0 \leqslant y \leqslant x), \tag{5}$$

где

$$f(x, y) = \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y}\left[\left(\frac{\sin \lambda x \sin \lambda y}{\lambda^2}, R\right) - \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sin \lambda x \sin \lambda y}{\lambda^2}\, d\lambda\right].$$

Исследование уравнения (5) приводит к следующему обобщению на несамосопряженный случай соответствующих результатов И. М. Гельфанда — Б. М. Левитана, М. Г. Крейна ([4]) и одного из авторов этой заметки ([5]).

Теорема 2. *Для того чтобы обобщенная функция* $R \in T(Z)$ *была спектральной функцией некоторой краевой задачи* (A) — (B) *с* n *раз* ($n \geqslant 0$) *дифференцируемой функцией* $q(x)$, *необходимо и достаточно, чтобы*:

1°. *Функция* $\Phi(x) = \left(\frac{1 - \cos \lambda x}{\lambda^2}, R\right)$ *имела при* $x \geqslant 0$ $n + 3$ *производных, причем* $\Phi'(+0) = 1$.

2°. *Если* $F(\lambda) \in W_\sigma^2$ *и* $(F(\lambda)\, X(\lambda), R) = 0$ *при всех* $X(\lambda) \in W_\sigma^2$, *то* $F(\lambda) \equiv 0$.

При этом $q(x)$ *и* A *определяются по* R *однозначно.*

4. Предлагаемый метод обобщается на краевые задачи для конечных и бесконечных систем дифференциальных уравнений. Эти задачи описываются уравнением (A) и краевым условием (B), если считать, что $q(x)$ при каждом $x \geqslant 0$ и A являются произвольными ограниченными операторами в некотором банаховом пространстве B, причем $q(x)$ непрерывно зависит от x. Кроме решений $\omega(\lambda, x)$, которые теперь уже являются оператор-функциями, нам понадобятся еще решения $\tilde{\omega}(\lambda, x)$ уравнения

$v'' - vq(x) + \lambda^2 v = 0$ при начальных данных $v(0) = I$, $v'(0) = A$ и $\widetilde{\omega}$-преобразования $\widetilde{E}_f(\lambda) = \int_0^\infty \widetilde{\omega}(\lambda, x) f(x)\, dx$.

Считая для простоты B сепарабельным гильбертовым пространством, мы можем записывать встречающиеся оператор-функции в матричном виде: $q(x) = \| q_{ik}(x) \|$, $\omega(\lambda, x) = \| \omega_{ik}(\lambda, x) \|$ и т. д.

Теорема 3. *Каждая операторная краевая задача* (A) — (B) *порождает спектральную матрицу* $R = \| R_{ik} \|$ *с элементами* $R_{ik} \in T(Z)$ *такую, что*

$$(E_f(\lambda) R \widetilde{E}_g(\lambda)) = \int_0^\infty f(x) g(x)\, dx, \tag{6}$$

где $f(x)$ *и* $g(x)$ *— непрерывные финитные оператор-функции;* $E_f(\lambda)$ *и* $E_g(\lambda)$ *— их* ω- *и* $\widetilde{\omega}$-*преобразования соответственно;* $(E_f(\lambda) R \widetilde{E}_g(\lambda)) = \| (E_f^{il}(\lambda) \widetilde{E}_g^{l'k}(\lambda), R_{ll'}) \|$ (*по одинаковым индексам производится суммирование*).

Исследование обратной задачи снова приводит к уравнению (5), на этот раз уже для операторных функций, из которого выводится следующая теорема.

Теорема 4. *Для того чтобы матрица* R *с элементами* $R_{ik} \in T(Z)$ *была спектральной матрицей некоторой операторной краевой задачи* (A) — (B) *с* n *раз* ($n \geqslant 0$) *непрерывно дифференцируемой оператор-функцией* $q(x)$, *необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия:*

1°. *Оператор-функция* $\Phi(x) = \left(\frac{1 - \cos \lambda x}{\lambda^2}, R \right)$ *при* $x \geqslant 0$ *имеет* $n + 3$ *непрерывных производных и* $\Phi'(+0) = I$.

2°. *Если вектор-функция* $\mathbf{h}(\lambda) = (h_1(\lambda), h_2(\lambda), \ldots)$ *принадлежит* $\mathbf{W}_\sigma^2$ $\left(m.\, e.\, h_i(\lambda) \in W_\sigma^2 \text{ и } |\mathbf{h}(\lambda)|^2 = \int_0^\infty \sum_{i=1}^\infty |h_i(\lambda)|^2 d\lambda < \infty \right)$, *то*

$$\sup |(\mathbf{x}(\lambda) R \mathbf{h}(\lambda))| \geqslant \varepsilon(\sigma) |\mathbf{h}(\lambda), \quad \sup |(\mathbf{h}(\lambda) R \mathbf{x}(\lambda))| \geqslant \varepsilon(\sigma) |\mathbf{h}(\lambda)|,$$

где supremum берется по всем $\mathbf{x}(\lambda) \in \mathbf{W}_\sigma^2$, *для которых* $|\mathbf{x}(\lambda)| = 1$, $(\mathbf{a}(\lambda) R \mathbf{b}(\lambda)) = \sum_{i,k} (a_i(\lambda) b_k(\lambda), R_{ik})$ *и* $\varepsilon(\sigma) > 0$ *не зависит от* $\mathbf{h}(\lambda)$.

5. Мультипликаторами в пространстве Z являются ч. ц. ф. к. с., ограниченные на вещественной оси.

Поэтому полученные формулы позволяют решать нестационарные задачи только для уравнений $l_x[u] = u_{tt}$. *Однако спектральная функция* R *каждой конкретной задачи всегда может быть расширена* (*вообще, не единственным образом*) *на некоторое, более широкое, чем* Z, *пространство, и отыскание подобных расширений составляет содержание спектрального анализа данной краевой задачи.* Эти расширения связаны с понятием спектра задачи и с аналитическим видом спектральной функции R. При этом, если, например, функции $e^{-\lambda^2 t}$, $e^{i\lambda^2 t}$ и т. п. окажутся мультипликаторами в расширенном пространстве, то это позволит решать методом Фурье уравнения вида $l_x[u] = u_t'$, $l_x[u] = iu_t'$ и т. п.

Не останавливаясь здесь на частных примерах таких расширений, мы рассмотрим только случай самосопряженной операторной краевой задачи. В этом случае спектральная матрица R позитивна в том смысле, что если $F(\lambda) \in Z$ и $F(\sqrt{\lambda}) \geqslant 0$ при $-\infty < \lambda < \infty$, то $(F(\lambda), R) \equiv \| (F(\lambda), R_{ik}) \|$ есть матрица позитивного оператора. Это позволяет применить метод расширения позитивного функционала М. Рисса ([6]), с помощью которого доказывается теорема 5.

Теорема 5. *Если* $q^*(x) = q(x)$ *и* $A^* = A$, *то спектральная матрица* R *является операторной мерой, т. е.*

$$\int_0^\infty f(x)\, g^*(x)\, dx = (E_f(\lambda)\, R E_g^*(\overline{\lambda})) = \int_{-\infty}^{\infty} E_f(\sqrt{\lambda})\, [d\rho(\lambda)]\, E_g^*(\sqrt{\lambda}), \qquad (7)$$

где $\rho(\lambda)$ — *неубывающая оператор-функция* ($\rho(\lambda + h) - \rho(\lambda)$ *при* $h \geqslant 0$ *есть неотрицательный ограниченный оператор*).

Для оператор-функции $\rho(\lambda)$ имеет место асимптотика подобно скалярному случаю ([7]).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
2 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Weyl, Math. Ann., **68**, 222 (1910). [2] И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Усп. матем. наук, **8**, № 6 (58), 3 (1953). [3] И. М. Гельфанд, Б. М. Левитан, Изв. АН СССР, сер. матем., **15**, 309 (1951). [4] М. Г. Крейн, ДАН, **88**, 405 (1953). [5] В. А. Марченко, ДАН, **72**, 457 (1950). [6] M. Riesz, Ark. f. Mat., Astr. och. Fys., **17**, № 16 (1923). [7] В. А. Марченко, Изв. АН СССР, сер. матем., **19**, 381 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

Е. Ф. МИЩЕНКО и член-корреспондент АН СССР Л. С. ПОНТРЯГИН

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО НЕКОТОРЫХ АСИМПТОТИЧЕСКИХ ФОРМУЛ ДЛЯ РЕШЕНИЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ

В работе ([1]) вычислены формальные асимптотические разложения решений системы дифференциальных уравнений с малым параметром

$$\begin{gathered}\varepsilon\dot{x}^i = f^i(x^1, \ldots, x^k, y^1, \ldots, y^l),\\ \dot{y}^j = g^j(x^1, \ldots, x^k, y^1, \ldots, y^l),\\ i = 1, \ldots, k, \quad j = 1, \ldots, l,\end{gathered} \tag{1}$$

в окрестности «точки срыва», т. е. точки, где $\det\|\partial f^i/\partial x^\alpha\| = 0$. Эти разложения (см. формулы (1.50), (2.30) и (3.5) работы ([1])) были затем существенно использованы как в самой работе ([1]), так и в работе ([2]). Однако доказательств того, что вычисленные формальные разложения действительно приближают истинные решения системы (1) с указанной точностью, в работе ([1]) не приведено. Здесь мы приводим схему этих доказательств, используя обозначения работы ([1]).

Линейным преобразованием координат система (1) в окрестности точки срыва приводится к виду (см. § 3 работы ([1]))

$$\begin{gathered}\varepsilon\dot{\xi}^1 = (\xi^1)^2 + \eta^1 + b^1_{\beta'}\eta^{\beta'} + c^1_\beta\xi^1\eta^\beta + d^1_1(\xi^1)^3 + e^1_{\alpha'}\xi^1\xi^{\alpha'} + \ldots \equiv \Phi'(\xi, \eta),\\ \varepsilon\dot{\xi}^i = a^i_{\alpha'}\xi^{\alpha'} + b^i_\beta\eta^\beta + c^i_0(\xi^1)^2 + d^i_1(\xi^1)^3 + e^i_{\alpha'}\xi^1\xi^{\alpha'} + \ldots \equiv \Phi^i(\xi, \eta),\\ \dot{\eta}^j = \delta^j_1 + \alpha^j_1\xi^1 + \ldots \equiv \Psi^j(\xi, \eta),\\ i = 2, \ldots, k, \quad j = 1, \ldots, l,\end{gathered} \tag{2}$$

причем все собственные значения матрицы $\|a^i_{\alpha'}\|$ имеют отрицательные действительные части. При $-p \leqslant \xi^1 \leqslant p$ (p — малое, но не зависящее от ε число) величину ξ^1 можно принять за независимую переменную и вместо системы (2) рассматривать систему

$$\frac{d\xi^i}{d\xi^1} = \frac{\Phi^i(\xi, \eta)}{\Phi^1(\xi, \eta)}, \qquad \frac{d\eta^j}{d\xi^1} = \varepsilon\frac{\Psi^j(\xi, \eta)}{\Phi^1(\xi, \eta)}, \tag{3}$$

$$i = 2, \ldots, k, \quad j = 1, \ldots, l.$$

Доказательства того, что формальные разложения решений системы (3), найденные в работе ([1]), представляют с вполне определенной точностью истинные решения этой системы, проводятся по разному на каждом из трех участков изменения переменного ξ^1: $-p \leqslant \xi^1 \leqslant -\sigma_1$, $-\sigma_1 \leqslant \xi^1 \leqslant \sigma_2$, $\sigma_2 \leqslant \xi^1 \leqslant p$, $\sigma_1 = \varepsilon^{2/7}$, $\sigma_2 = \varepsilon^{2/9}$. Однако основная идея этих доказательств одна и та же для всех трех участков. Эта идея состоит в построении «трубы». Формальное приближение окружается узкой замкнутой окрестностью U, которую мы называем трубой; диаметр трубы зависит от ε и при $\varepsilon \to 0$ стремится к нулю как некоторая положительная степень ε.

Доказывается, что если начальную точку решения системы (3) взять в трубе U, то на всем протяжении соответствующего участка это решение не выйдет из трубы. С этой целью граница трубы U конструируется так, чтобы некоторые из ее «стенок» были функциями Ляпунова для системы уравнений (2), т. е. пересекались бы траекториями системы (2) при возрастании t в определенном направлении, именно «снаружи внутрь» трубы.

При построении трубы мы используем на всех участках положительно-определенную квадратичную форму $W(z^2, \ldots, z^k)$ — функцию Ляпунова для линейной системы

$$\dot{z}^i = a^i_{\alpha'} z^{\alpha'}, \quad i = 2, \ldots, k, \tag{4}$$

удовлетворяющую неравенству

$$W'_{(4)}(z^2, \ldots, z^k) < -\rho W(z^2, \ldots, z^k), \tag{5}$$

$\rho > 0$ (см. [3]).

1. Участок $-p \leqslant \xi^1 \leqslant -\sigma_1$. Здесь вводятся новые координаты по формулам: $\xi^1 = \xi^1$; $\varphi^i = \Phi^i(\xi, \eta)$, $i = 1, \ldots, k$; $\eta^j = \eta^j$, $j = 2, \ldots, l$. В этих координатах система (2) записывается так:

$$\varepsilon\dot{\xi}^1 = \varphi^1, \quad \eta^j = G^j(\xi^1, \varphi, \eta, \varepsilon),$$
$$\varepsilon\dot{\varphi}^1 = 2\xi^1\varphi^1 + K^1(\xi^1, \varphi, \eta, \varepsilon), \quad \varepsilon\dot{\varphi}^i = a^i_{\alpha'}\varphi^{\alpha'} + K^i(\xi^1, \varphi, \eta, \varepsilon). \tag{6}$$

Неавтономную систему, получающуюся из системы (6), если в последней принять за независимую переменную величину ξ^1, обозначим (6′). Построим формально суммы: а) $\varphi^{i,2} = \varepsilon\varphi^i_1(\xi^1) + \varepsilon^2\varphi^i_2(\xi^1)$; б) $\eta^j = \eta^j_0(\xi^1) + \varepsilon\eta^j_1(\xi^1)$, $i = 1, \ldots, k$; $j = 2, \ldots, l$, где функции $\varphi^i_1, \varphi^i_2, \eta^j_0, \eta^j_1$ определяются из соотношений, получающихся в результате подстановки сумм а) и б) в систему (6′) и последующего приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях ε.

Назовем трубой U_1 совокупность всех точек пространства $(\xi^1, \varphi^1, \ldots, \varphi^k, \eta^2, \ldots, \eta^l)$, координаты которых удовлетворяют неравенствам: $|\varphi^1 - \varphi^{1,2}(\xi^1)| \leqslant \varepsilon M_1$; $W(\varphi^2 - \varphi^{2,2}(\xi^1) \ldots \varphi^k - \varphi^{k,2}(\xi^1) \leqslant \varepsilon^2 N_1^2, |\eta^j - \eta^{j,1}(\xi^1)| \leqslant \leqslant \varepsilon P_1, j = 2, \ldots, l$, где M_1, N_1, P_1 — положительные константы, не зависящие от ε. Совокупность точек трубы U_1, выделяемых уравнением $|\varphi^1 - \varphi^{1,2}(\xi^1)| = \varepsilon M_1$, назовем φ^1-стенкой и обозначим через $U_1^{\varphi_1}$; совокупность точек трубы U_1, выделяемых уравнением $W(\varphi^2 - \varphi^{2,2}(\xi^1), \ldots, \varphi^k - \varphi^{k,2}(\xi^1)) = \varepsilon^2 N_1^2$, назовем W-стенкой и обозначим через U_1^W.

Лемма 1. *На участке* $-p \leqslant \xi^1 \leqslant -\sigma_1$ *стенки* $U_1^{\varphi_1}$ *и* U_1^W *трубы* U_1 *при достаточно больших* M_1 *и* N_1 *являются поверхностями без контакта для системы уравнений* (6), *и все траектории системы* (6), *начинающиеся на стенках* $U_1^{\varphi_1}$ *и* U_1^W, *при возрастании* t *входят в трубу* U_1.

Для доказательства леммы 1 вычисляется производная в силу системы (6) на стенках $U_1^{\varphi_1}$ и U_1^W; она оказывается отрицательной.

С помощью леммы 1 методом последовательных приближений доказывается, что, если начальная точка некоторого решения системы (6′) при $\xi^1 = -p$ взята в трубе U_1, то на всем протяжении участка $-p \leqslant \xi^1 \leqslant -\sigma_1$ это решение не выходит из трубы U_1.

2. Участок $-\sigma_1 \leqslant \xi^1 \leqslant \sigma_2$. Здесь систему (2) запишем в новых переменных $\xi^1 = \mu u^1$; $\xi^i = \mu^2 u^i$, $i = 2, \ldots, k$; $\eta^1 = \mu^2 v^1$; $\eta^j = \mu^3 v^j$, $j = 2, \ldots, l$; $t = \mu^2\tau$; $\varepsilon = \mu^3$:

$$\dot{u}^1 = (u^1)^2 + v^1 + \mu F^1, \quad \mu\dot{u}^i = a^i_{\alpha'}u^{\alpha'} + b^i_1 v^1 + c^i_0(u^1)^2 + \mu F^i,$$
$$\dot{v}^1 = 1 + \mu\alpha^1_1 u^1 + \mu^2\Gamma^1, \quad \dot{v}^j = \alpha^j_1 u^1 + \mu\Gamma^j, \tag{7}$$
$$i = 2, \ldots, k, \quad j = 2, \ldots, l$$

(точкой обозначено дифференцирование по τ). Неавтономную систему, получающуюся из системы (7), если в последней принять за независимую переменную величину u^1, обозначим (7′). Как и в работе [1], выписываем формальные приближения:

$$u^{i,1} = u_0^i(u^1) + \mu u_1^i(u^1), \quad v^{1,1} = v_0^1(u^1) + \mu v_1^1(u^1), \quad v^{j,0} = v_0^j(u^1),$$
$$i = 2, \ldots, k, \quad j = 2, \ldots, l.$$

Назовем трубой U_2 совокупность всех точек пространства $(u^1, u^2, \ldots, u^k, v^1, \ldots, v^l)$, координаты которых удовлетворяют неравенствам $W(u^2 - u^{2,1}(u^1), \ldots, u^k - u^{k,1}(u^1)) \leqslant \mu M_2^2$, $|v^1 - v^{1,1}(u^1)| \leqslant \mu N_2$, $|v^j - v^{j,0}| \leqslant P_2$, $j = 2, \ldots, l$, где M_2, N_2, P_2 — положительные константы, не зависящие от ε. Совокупность точек трубы U_2, выделяемых уравнением $W(u^2 - u^{2,1}(u^1) \ldots u^k - u^{k,2}(u^1)) = \mu M_2^2$, назовем W-стенкой и обозначим через U_2^W.

Лемма 2. *На участке* $-\sigma_1/\mu \leqslant u^1 \leqslant \sigma_2/\mu$ *стенка* U_2^W *трубы* U_2 *при достаточно большом* M_2 *является поверхностью без контакта для системы уравнений* (7), *и все траектории системы* (7), *начинающиеся на стенке* U_2^W, *при возрастании* τ *входят в трубу* U_2.

С помощью леммы 2 методом последовательных приближений доказывается, что, если начальная точка некоторого решения системы (7′) при $u^1 = -\sigma_1/\mu$ взята в трубе U_2, то на всем протяжении участка $-\sigma_1/\mu \leqslant u^1 \leqslant \sigma_2/\mu$ это решение не выходит из трубы U_2.

3. Участок $\sigma_2 \leqslant \xi^1 \leqslant p$. Пусть $\xi^i = \xi_0^i(\xi^1)$ — решение системы уравнений

$$\frac{d\xi^i}{d\xi^1} = \frac{\Phi^i(\xi, 0)}{\Phi^1(\xi, 0)}, \quad i = 2, \ldots, k, \tag{8}$$

определенное при $\xi^1 > 0$ и стремящееся к нулю при $\xi^1 \to 0$.

Назовем трубой U_3 совокупность всех точек пространства $(\xi^1, \ldots, \xi^k, \eta^1, \ldots, \eta^l)$, координаты которых удовлетворяют неравенствам $W(\xi^2 - \xi_0^2(\xi^1), \ldots, \xi^k - \xi_0^k(\xi^1)) = [R\varepsilon^{4/9}]^2$, $|\eta^j| \leqslant L\varepsilon^{2/3}$, где R и L — положительные константы. Множество точек трубы U_3, выделяемых уравнением $W(\xi^2 - \xi_0^2(\xi^1), \ldots, \xi^k - \xi_0^k(\xi^1)) = [R\varepsilon^{4/9}]^2$, назовем W-стенкой и обозначим через U_3^W.

Лемма 3. *На участке* $\sigma_2 \leqslant \xi^1 \leqslant p$ *стенка* U_3^W *трубы* U_3 *при достаточно большом* R *является поверхностью без контакта для системы уравнений* (2), *и все траектории системы* (2), *начинающиеся на стенке* U_3^W, *при возрастании* t *входят в трубу* U_3.

С помощью леммы 3 методом последовательных приближений доказывается, что, если начальная точка некоторого решения системы (3) при $\xi^1 = \sigma_2$ взята в трубе U_3, то на всем протяжении участка $\sigma_2 \leqslant \xi^1 \leqslant p$ это решение не выходит из трубы U_3.

Поступило
6 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. С. Понтрягин, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, 605 (1957). [2] Е. Ф. Мищенко, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, 627 (1957). [3] Л. С. Понтрягин, Лекции по обыкновенным дифференциальным уравнениям, М., 1955.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

И. В. ОСТРОВСКИЙ

О МЕРОМОРФНЫХ ФУНКЦИЯХ, ПРИНИМАЮЩИХ НЕКОТОРЫЕ ЗНАЧЕНИЯ В ТОЧКАХ, ЛЕЖАЩИХ ВБЛИЗИ КОНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 6 II 1958)

В работах ([1-4]) рассматривались мероморфные при $|z|<\infty$ функции $f(z)$, которые обладают значениями, принимаемыми в известной близости от конечной системы лучей

$$\arg z=\theta_n, \quad n=1,2,\ldots,m, \quad 0\leqslant\theta_1<\theta_2<\ldots<\theta_m<2\pi. \tag{1}$$

При этом оказывалось, что, если какое-либо из этих значений функция $f(z)$ принимает довольно редко (в том смысле, что, по меньшей мере, неванлиннов дефект его положителен), то это влечет за собой оценку роста $T(r,f)$, зависящую лишь от расположения лучей (1).

Результат А. Эдрея ([3]) заключается в следующем:

Пусть корни трех уравнений

$$f(z)=0, \quad f^{-1}(z)=0, \quad f^{(l)}(z)=1 \tag{2}$$

(l — некоторое целое неотрицательное число), за возможным исключением конечного числа, лежат на лучах (1). Кроме того, пусть

$$\delta(0,f)+\delta(\infty,f)+\delta(1,f^{(l)})>0. \tag{3}$$

Тогда порядок $f(z)$ не превосходит $\pi\gamma^{-1}$, где $\gamma=\min\limits_{1\leqslant n\leqslant m}(\theta_{n+1}-\theta_n)$ ($\theta_{m+1}=2\pi+\theta_1$).

В работе ([1]), обобщающей результаты ([2]), доказано утверждение, которое можно формулировать так:

Пусть функция $f(z)$ представляется в виде

$$f(z)=\sum A_k(z-h_k)^{-1}, \quad \sum|A_kh_k^{-1}|<\infty, \quad \sum|\operatorname{Im}(h_k^{-1})|<\infty, \tag{4}$$

и пусть $\delta(b,f)>0$ при некотором b. Тогда $\overline{\lim\limits_{r\to\infty}}\, r^{-}T(r,f)<\infty$. Связь между этим утверждением и результатом ([3]) сразу выявляется, если воспользоваться следующим простым замечанием. Если $f(z)$ представляется в виде (4), то при любом a (включая 0 и ∞) справедливо соотношение $\sum|\operatorname{Im} z_k^{-1}(a)|<\infty$, где $z_k(a)$ — корни уравнения $f(z)=a$. В силу этого можно говорить, что корни уравнений

$$f(z)=0, \quad f^{-1}(z)=0, \quad f(z)=1$$

расположены «вблизи» лучей $\arg z=0$ и $\arg z=\pi$. Кроме того, так как, не нарушая общности, можно считать $b=1$, то выполняется условие (3) с $l=0$. Между тем, теорема Эдрея здесь неприменима.

Сопоставление результатов ([3]) и ([4]) привело автора к установлению теоремы, по отношению к которой оба результата являются частными случаями. Прежде чем ее формулировать, введем необходимые обозначения.

Пусть $f(z)$ — мероморфная при $|z|<\infty$ функция, $r_k e^{i\varphi_k}$ — ее полюса. Положим, следуя (1):

$$C(R,\alpha,\beta,f)=2\sum_{\substack{1\leqslant r_k\leqslant R\\ \alpha<\varphi_k<\beta}}\left(\frac{1}{r_k^{\pi/\gamma}}-\frac{r_k^{\pi/\gamma}}{R^{2\pi/\gamma}}\right)\sin\frac{\pi}{\gamma}(\varphi_k-\alpha)$$

$$(0<\beta-\alpha=\gamma\leqslant 2\pi).$$

Символами $K_1(t)$ и $K_2(t)$ будем обозначать положительные неубывающие функции $t\geqslant 0$, а буквами k_i — величины $\varlimsup\limits_{t\to\infty}\ln K_i(t)(\ln t)^{-1}$, $i=1,2$.

Определение 1. Множество a-точек функции $f(z)$ называется «близким» к системе лучей (1), если неравенство

$$\sum_{n=1}^{m}C(R,\theta_n,\theta_{n+1},(f-a)^{-1})\leqslant K_1(R)K_2(T(R,f)),$$

где k_1 конечно, а $k_2<1$, выполняется при всех $R\geqslant 0$, исключая, быть может, некоторое множество $\mathfrak{A}\subset[0,\infty)$ такое, что $\varlimsup\limits_{R\to\infty}R^{-1}\operatorname{mes}\{\mathfrak{A}\cap[0,R]\}=0$.

Определение 2. Число a называется $*$-дефектным значением функции $f(z)$, если найдется множество $\mathfrak{B}\subset[0,\infty)$ такое, что:

1) $\varlimsup\limits_{R\to\infty}R^{-1}\operatorname{mes}\{\mathfrak{B}\cap[0,R]\}<1$; 2) $\varlimsup\limits_{\substack{R\to\infty\\ R\in\mathfrak{B}}}m(R,a,f)(T(R,f))^{-1}>0$.

Очевидно, неванлинново дефектное значение à fortiori является $*$-дефектным.

Теорема 1. *Пусть $f(z)$ — мероморфная при $|z|<\infty$ функция и пусть выполняется по крайней мере одно из условий* А, Б, В:

А. 1) *Нули и полюса $f(z)$ «близки» к системе лучей* (1); 2) *по крайней мере одна из функций $f^{(l)}(z)$, $l\geqslant 0$, имеет хотя бы одно $*$-дефектное значение, отличное от* 0 *и* ∞.

Б. 1) *Полюса $f(z)$ и a-точки $f^{(l)}(z)$ при некотором $a\neq 0,\infty$ и некотором целом $l\geqslant 0$ «близки» к системе лучей* (1); 2) *нуль является $*$-дефектным значением $f(z)$.*

В. 1) *Нули и полюса $f(z)$ и a-точки $f^{(l)}(z)$ при некотором $a\neq 0,\infty$ и некотором целом $l\geqslant 0$ «близки» к системе лучей* (1); 2) ∞ *является $*$-дефектным значением $f(z)$.*

Тогда порядок функции $f(z)$ конечен и не превосходит величины

$$\chi=\chi(\gamma,k_1,k_2)=(\pi+\gamma k_1)\gamma^{-1}(1-k_2)^{-1},$$

где

$$\gamma=\min_{1\leqslant n\leqslant m}(\theta_{n+1}-\theta_n),\ \theta_{m+1}=2\pi+\theta_1.$$

Более того, если обе величины $\sigma_i=\varlimsup\limits_{t\to\infty}K_i(t)t^{-k_i}$ $(i=1,2)$ конечны, то рост $T(R,f)$ не превосходит нормального типа порядка χ, а если помимо этого одна из них равна нулю, то не превосходит минимального типа порядка χ *.

При $k_1=k_2=0$ получаем, что порядок $f(z)$ не превосходит $\pi\gamma^{-1}$, а если, кроме того, $K_i(t)=O(1)$ $(i=1,2)$ (что всегда выполняется, если, не считая конечного числа, корни уравнений (2) расположены на лучах (1)), то и тип не выше нормального. Это утверждение сильнее теоремы Эдрея (3) и сильнее результата (4).

Для доказательства теоремы 1 используются: а) оценка $m(R,a,f^{(l)})\leqslant$ $\leqslant m(R,f^{(l)}/f^{(l+1)})+C_l\ln\{RT(R,f)\}$; $l=0,1,\ldots$; $a\neq 0,\infty$, справедливая

---

* Можно оценить также уточненный порядок $T(R,f)$ через уточненные порядки $K_1(t)$ и $K_2(t)$.

для всех $R \geqslant 0$, исключая, возможно, множество конечной длины; б) оценка величины $m(R, f^{(l)}/f^{(l+1)})$, вытекающая из следующей теоремы, лежащей в основе нашего исследования:

Теорема 2. *Каковы бы ни были: мероморфная при* $|z| < \infty$ *функция* $f(z)$; $l = 0, 1, 2, \ldots$; α *и* β $(0 < \beta - \alpha = \gamma \leqslant 2\pi)$; $\varepsilon > 0$, *найдется множество* $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_{f, l, \alpha, \beta, \varepsilon} \subset [0, \infty)$ *такое, что*:

1) $\overline{\lim\limits_{R \to \infty}} R^{-1} \operatorname{mes}\{\mathfrak{A} \cap [0, R]\} < \varepsilon$;

2) $$\int_{\alpha}^{\beta} \ln^{+} \left| \frac{f^{(l)}(Re^{i\theta})}{f^{(l+1)}(Re^{i\theta})} \right| d\theta \leqslant A_{f, l, \alpha, \beta, \varepsilon} \ln^{4}\{RT(R, f)\} \times$$

$$\times R^{4\pi/\gamma}\{C(\widetilde{R}, \alpha, \beta, f) + C(\widetilde{R}, \alpha, \beta, f^{-1}) + q(\gamma, R) \ln\{RT(R, f)\}\} \qquad (5)$$

при $R \in C\mathfrak{A}$, *где*

$$\widetilde{R} = R + \frac{R}{\ln T(R, f)}; \qquad q(\gamma, R) = \begin{cases} 1 & (0 < \gamma \leqslant \pi), \\ R^{1-\pi/\gamma} & (\pi < \gamma \leqslant 2\pi). \end{cases}$$

Если порядок $f(z)$ *конечен, то неравенство* (5) *может быть заменено более точным*:

2′) $$\int_{\alpha}^{\beta} \ln^{+} \left| \frac{f^{(l)}(Re^{i\theta})}{f^{(l+1)}(Re^{i\theta})} \right| \leqslant A_{f, l, \alpha, \beta, \varepsilon} R^{\pi/\gamma}\{C(4^{\gamma/\pi} R, \alpha, \beta, f) +$$

$$+ C(4^{\gamma/\pi} R, \alpha, \beta, f^{-1}) + 1\}.$$

Известная теорема Неванлинна о логарифмической производной дает возможность оценивать сверху величину $m(r, f')$ через $m(r, f)$. Теорема 2 может быть применена в некоторых случаях для получения обратной оценки.

При доказательстве мы исходим из формулы Неванлинна ([1]) и действуем методами, представляющими усовершенствование методов ([4]). Наши методы дают возможность получить еще такое утверждение:

Теорема 3. *Пусть* $f(z)$ *мероморфна в круге* $|z| < 1$ *и пусть выполняется по крайней мере одно из условий* А, Б, В:

А. 1) *Нули и полюса* $f(z)$ *лежат на радиусах* (1). 2) $\delta(a, f^{(l)}) > 0$ *для некоторого* $a \neq 0, \infty$ *и некоторого целого* $l \geqslant 0$.

Б. 1) *Полюса* $f(z)$ *и* a*-точки* $f^{(l)}(z)$ *при некотором* $a \neq 0, \infty$ *и некотором целом* $l \geqslant 0$ *лежат на радиусах* (1); 2) $\delta(0, f) > 0$.

В. 1) *Нули и полюса* $f(z)$ *и* a*-точки* $f^{(l)}(z)$ *при некотором* $a \neq 0, \infty$ *и некотором целом* $l \geqslant 0$ *лежат на радиусах* (1); 2) $\delta(\infty, f) > 0$.

Тогда, независимо от числа (*лишь бы оно было конечным*) *и расположения радиусов* (1), *порядок* $f(z)$, *т. е.* $\overline{\lim\limits_{r \to 1}} \ln T(r, f)/\ln(1/(1-r))$ *не превосходит* 4.

Заметим, что имеет место и более сильная теорема, в условии которой фигурируют (приспособленные к гиперболическому случаю) понятия «близости» множества a-точек $f(z)$ к радиусам (1) и $*$-дефектного значения.

Выражаю признательность А. А. Гольдбергу, которому я обязан идеей сопоставления результатов ([3]) и ([4]), и Б. Я. Левину за ряд ценных советов и внимание к работе.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
6 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Nevanlinna, Acta Soc. Sci. Fenn., **50**, № 12 (1925). [2] М. Г. Крейн, Изв. АН СССР, сер. матем., **11**, № 4, 309 (1947). [3] A. Edrei, Trans. Am. Math. Soc., **78**, № 2, 276 (1955). [4] И. В. Островский, ДАН, **116**, № 5, 742 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

А. Г. ПОСТНИКОВ

КРИТЕРИЙ ДЛЯ ВПОЛНЕ РАВНОМЕРНО РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 17 I 1958)

В настоящей работе дается критерий для того, чтобы последовательность вещественных чисел α, взятых с отрезка $[0, 1]$: $\alpha = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$, была вполне равномерно распределенной *. Наши рассуждения будут аналогичны рассуждениям § 4 работы (2).

Через $\Delta_s = (\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_s)$ будем обозначать параллелепипед, лежащий в s-мерном единичном кубе, определенный тем, что i-я координата его точек принадлежит интервалу δ_i; через $|\Delta_s|$ будем обозначать объем параллелепипеда Δ_s.

Теорема. *Пусть последовательность α такова, что существует константа c такая, что для любого $s \geqslant 1$ и любого Δ_s*

$$\overline{\lim_{P \to \infty}} \frac{N_P(\Delta_s)}{P} < c\,|\Delta_s|.$$

Тогда последовательность α является вполне равномерно распределенной.

Лемма 1. *Пусть $r \geqslant 1$ — целое число. Пусть δ-некоторый интервал с $[0, 1)$ и $|\delta|$ — его длина. Рассмотрим единичный куб в l-мерном пространстве. Мера Лебега тех точек этого куба, для которого количество координат, попавших в интервал δ (обозначим это количество A_δ^l), удовлетворяет неравенству*

$$|A_\delta^l - l\,|\delta|| \geqslant \frac{l}{r},$$

не превосходит $r^4 / 4\,l^2$.

Доказательство. Существует C_l^k способов, посредством которых можно распределить k отметок «попал в δ» на l мест. Пусть δ есть интервал $[a, b]$. Объем области, определенной условием, что k определенных координат удовлетворяют неравенствам $a \leqslant \xi \leqslant b$, а остальные $l - k$ — неравенствам либо $0 \leqslant \xi \leqslant a$, либо $b \leqslant \xi \leqslant 1$, равен $(b-a)^k\,(1-(b-a))^{l-k} = |\delta|^k\,(1-|\delta|)^{l-k}$. Поэтому объем области точек, k из координат которых попали в δ, а остальные вне δ, равен $C_l^k\,|\delta|^k\,(1-|\delta|)^{l-k}$. Искомая в лемме мера поэтому равна

$$L = \sum_{|k - l|\delta|| \geqslant l/r} C_l^k\,|\delta|^k\,(1-|\delta|)^{l-k}.$$

Произведя обычную оценку этого выражения, получаем лемму.

---

* Определение вполне равномерно распределенной последовательности см. в работе (1).

Пусть $s \geqslant 1$ и $l \geqslant 1$ — натуральные числа. Рассматривается единичный куб в ls-мерном пространстве. Пусть $\Delta_s = (\delta_1, \ldots, \delta_s)$ — фиксированный параллелепипед в единичном кубе s-мерного пространства $|\Delta_s| = |\delta_1| \ldots |\delta_s|$ — объем этого параллелепипеда. Пусть какая-либо точка куба имеет координаты $(a_1, a_2, \ldots, a_s, a_{s+1}, \ldots, a_{2s}, \ldots, a_{(l-1)s+1}, \ldots, a_{ls})$. Сгруппируем координаты по s штук $(B_1 \ldots B_l)$, где $B_k = (a_{(k-1)s+1} \ldots a_{ks})$, $k = 1, 2, \ldots, l$,— точки единичного куба s-мерного пространства. Обозначим через $A_{\Delta_s}^{(l)}$ количество этих точек, попавших в Δ_s.

Лемма 2. *Пусть $r \geqslant 1$ целое. Мера Лебега точек единичного куба ls-мерного пространства, для которых*

$$\left| A_{\Delta_s}^{(l)} - l\,|\Delta_s| \right| \geqslant \frac{l}{r},$$

не превосходит $r^4/4l^2$.

Доказательство. Сосчитаем меру Лебега множества тех точек ls-мерного куба, у которых в представлении $(B_1, \ldots, B_l)$ на определенных $\varkappa$ местах происходит попадание в Δ_s, а на остальных нет. Пусть E_s — единичный куб s-мерного пространства. Очевидно, эта мера равна

$$\underbrace{\int_{\Delta_s} \ldots \int_{\Delta_s}}_{\varkappa \text{ раз}} \underbrace{\int_{E_s|\Delta_s} \ldots \int_{E_s|\Delta_s}}_{l-\varkappa \text{ раз}} dx_1 \ldots dx_{ls} = |\Delta_s|^{\varkappa} (1 - |\Delta_s|)^{l-\varkappa}$$

(каждый интеграл s-кратный).

Поскольку $\varkappa$ попаданий мы можем $C_l^{\varkappa}$ способами разместить на l мест, то искомая в лемме мера равна

$$L = \sum_{\substack{x=0 \\ |x - l|\Delta_s|| \geqslant l/r}}^{l} C_l^x |\Delta_s|^x (1 - |\Delta_s|)^{l-x}.$$

Произведя обычную оценку, получим, что $L \leqslant r^4/4l^2$.

Доказательство теоремы. Пусть последовательность $\alpha = \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s, \ldots$ удовлетворяет условию теоремы. Пусть $\Delta_s = (\delta_1, \ldots, \delta_s)$ — параллелепипед в единичном кубе s-мерного пространства. Соберем числа последовательности в группы по s штук: $P_1^{(s)}, P_2^{(s)}, \ldots$, где $P_k^{(s)} = (\alpha_{(k-1)s+1}, \ldots, \alpha_{ks})$, т. е. рассмотрим последовательность точек s-мерного единичного куба. Из X членов последовательности мы получим $[X/s]$ точек. Обозначим через $A_{\Delta_s}^{[X/s]}$, сколько раз точки $P_j^{(s)}$ $(j = 1, \ldots, [X/s])$ попадают в Δ_s. Выберем произвольно $l \geqslant 1$ и соберем точки $P^{(s)}$ в группы по l штук: $\underbrace{P_1^{(s)} P_2^{(s)} \ldots P_l^{(s)}}_{l}\ \underbrace{P_{l+1}^{(s)} P_{l+2}^{(s)} \ldots P_{2l}^{(s)}}_{l} \ldots$

Возьмем натуральное $r \geqslant 1$ и будем называть l-членную группу точек «хорошей», если количество точек, попавших в Δ_s, равно $l(|\Delta_s| + \theta/r)$, $|\theta| \leqslant 1$, и «плохой» в противоположном случае. Обозначим через $M([X/s])$, сколько раз встретятся плохие группы в последовательности групп, образованных из $l\left[\frac{[X/s]}{l}\right]$ первых чисел последовательности α.

Тогда количество хороших групп будет

$$\left[\frac{X}{sl}\right] - M\left(\left[\frac{X}{s}\right]\right) = \frac{X}{sl} - M\left(\left[\frac{X}{s}\right]\right) + O(1)$$

с абсолютной константой в O. Хорошая группа привносит $l(|\Delta_s| + \theta/r)$ точек, попавших в Δ_s. Поэтому из $[X/s]$ точек $P^{(s)}$ в Δ_s попадает

$$A_{\Delta_s}^{[X/s]} = l\left(\mid \Delta_s \mid + \frac{\theta}{r}\right)\left(\frac{X}{sl} - M\left(\left[\frac{X}{s}\right]\right)\right) + l\theta_1 M\left(\left[\frac{X}{s}\right]\right) + O(l).$$

$O(l)$ происходит от того, что, возможно, есть неполная группа точек.

Отсюда

$$A_{\Delta_s}^{[X/s]} = \frac{X}{s}\left(\mid \Delta_s \mid + \frac{\theta}{r}\right) + O\left(M\left(\left[\frac{X}{s}\right]\right) l\right) + O(l).$$

Обозначим через $\mathfrak{M}$ множество тех точек в ls-мерном единичном кубе, для которых $\mid A_{\Delta_s}^{(l)} - l \mid \Delta_s \mid \mid \geqslant l/r$. Каждая плохая комбинация представляет собой точку $\mathfrak{M}$. Поэтому $M\left(\left[\frac{X}{s}\right]\right) \leqslant N_{s[X/s]}(\mathfrak{M})$. Но при $X \geqslant X_0$, согласно условию теоремы,

$$N_{s[X/s]}(\mathfrak{M}) \leqslant 2C \operatorname{mes} \mathfrak{M}\, X,$$

$$A_{\Delta_s}^{[X/s]} = \frac{X}{s}\left(\mid \Delta_s \mid + \frac{\theta}{r}\right) + O\left(X\frac{r^4}{l}\right) + O(l)$$

(по лемме 2).

Отсюда, устремляя X к бесконечности, получаем

$$\overline{\lim_{X\to\infty}} \left| \frac{A_{\Delta_s}^{[X/s]}}{X/s} - \mid \Delta_s \mid \right| \leqslant \frac{1}{r} + O\left(\frac{sr^4}{l}\right).$$

Устремляя теперь параметр l к бесконечности, получим

$$\overline{\lim_{X\to\infty}} \left| - \frac{A_{\Delta_s}^{[X/s]}}{X/s} - |\Delta_s| \right| \leqslant \frac{1}{r}.$$

Рассмотрим s последовательностей $T^j\alpha$, $j = 0, 1, 2, \ldots, s-1$ (среди которых $T^0\alpha$ есть наша последовательность α)

$$T^j\alpha = \alpha_{j+1}, \ \alpha_{j+2}, \ \alpha_{j+3}, \ \ldots$$

Каждая из этих последовательностей удовлетворяет условию критерия. Обозначим величину $A_{\Delta_s}^{[X/s]}$, построенную для последовательности $T^j\alpha$, через $A_{\Delta_s}^{[X/s]}(T^j\alpha)$. Мы имеем

$$\lim_{X\to\infty} \frac{A_{\Delta_s}^{[X/s]}(T^j\alpha)}{X/s} = \mid \Delta_s \mid, \quad j = 0, 1, \ldots, s-1.$$

Но, очевидно,

$$N_X(\Delta_s) = \sum_{j=0}^{s-1} A_{\Delta_s}^{[X/s]}(T^j\alpha) + O(s).$$

Отсюда

$$\lim_{X\to\infty} \frac{N_X(\Delta_s)}{X} = s\frac{|\Delta_s|}{s} = \mid \Delta_s \mid.$$

Поскольку $s \geqslant 1$ и Δ_s — любой параллелепипед, то теорема доказана.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
12 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Постников, Изв. АН СССР, сер. матем., **22**, № 3 (1958). [2] А. Г. Постников, И. И. Пятецкий, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, № 4, 501 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

А. А. ТЕМЛЯКОВ

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ФУНКЦИЙ ДВУХ КОМПЛЕКСНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 11 II 1958).

В работах ([2-4]) нами было установлено, что если функция $F(w, z)$ регулярна в области $D \ni (0, 0)$ пространства двух комплексных переменных w, z, ограниченной гиперповерхностью

$$|w| = r_1(\tau), \quad |z| = r_2(\tau), \quad 0 \leqslant \tau \leqslant 1,$$

где $r_1(\tau)$ — непрерывная функция на сегменте $[0, 1]$ и

$$r_1(0) = 0, \quad 0 < r_1'(\tau) \leqslant \frac{r_1(\tau)}{\tau}, \quad r_1(1) < \infty, \quad 0 < \tau \leqslant 1; \tag{1}$$

$$r_2(\tau) = \exp\left[-\int \frac{\tau}{1-\tau}\, d\ln r_1(\tau)\right], \tag{2}$$

и непрерывна в замкнутой области $\bar{D}$, то для точки $(w, z) \in D$

$$F(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_C \frac{\zeta F[r_1(\tau)\zeta,\ r_2(\tau)\eta]}{(\zeta - u)^2}\, d\zeta. \tag{3}$$

Если же $F(w, z)$ — функция класса α, т. е. $F(w, z)$ — аналитическая функция в D и функции $F(w, z)$, $F_w'(w, z)$, $F_z'(w, z)$ непрерывны в замкнутой области $\bar{D}$, то для точки $(w, z) \in D$

$$F(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_C \frac{\Phi(r_1(\tau)\zeta,\ r_2(\tau)\eta]}{\zeta - u}\, d\zeta. \tag{4}$$

Здесь C — окружность $|\zeta| = 1$, $\eta = \zeta e^{-it}$, $u = \tau \dfrac{w}{r_1(\tau)} + (1+\tau)\dfrac{z}{r_2(\tau)} e^{it}$,

$$\Phi(w, z) = L_1[F] \equiv F(w, z) + wF_w'(w, z) + zF_z'(w, z).$$

Формула (3) выражает значение $F(w, z)$ внутри области D через ее значения на границе этой области; формула (4) устанавливает свойство, присущее функциям класса α: значения функции $F(w, z)$ в области D определяются поведением линейного дифференциального оператора $L_1[F]$ на границе области $\bar{D}$.

Формулы (2), (1), определяющие функции $r_1(\tau)$, $r_2(\tau)$, выражают следующее требование: в «абсолютной четвертьплоскости» (в которой координатами служат $|w|$, $|z|$) кривая, определяемая уравнениями

$$|w| = r_1(\tau), \quad |z| = r_2(\tau), \quad 0 \leqslant \tau \leqslant 1,$$

есть огибающая семейства прямых, заданного уравнением

$$\tau \frac{|w|}{r_1(\tau)} + (1-\tau)\frac{|z|}{r_2(\tau)} = 1, \quad 0 < \tau < 1,$$

и расположена под огибаемой ([2],[3]).

Возникает вопрос, как широк класс областей, определяемых условиями (1) и (2), для которых имеют место интегральные представления (3) и (4).

Наряду с этим классом, рассмотрим класс областей, определяемых условиями (2) и

$$r_1(0) = 0, \quad 0 < r_1'(\tau) \gtrless \frac{r_1(\tau)}{\tau}, \quad r_1(1) < \infty, \quad 0 < \tau \leqslant 1 \qquad (1')$$

$\left(\text{функция } r_1'(\tau) - \frac{r_1(\tau)}{\tau} \text{ или меняет знак на интервале } 0 < \tau < 1 \text{ или положительна}\right)$.

По поводу этих областей, оказывается, имеет место теорема:

Теорема. *Класс областей, границы которых определяются или условиями* (1), (2) *или условиями* (1′), (2), *совпадает с классом двояко-круговых областей, границы которых* $\Phi_1(w, \bar{w}, z, \bar{z}) = 0$ *дважды непрерывно дифференцируемы и аналитически выпуклы извне* ($L(\Phi_1) > 0$, $L(\Phi_1)$ — *определитель Леви*). *Для областей, определяемых условиями* (1′), (2), *имеют место интегральные представления*

$$F(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_C \frac{\zeta F[r_1(\tau)\zeta^n, r_2(\tau)\eta^n]}{(\zeta - u)^2}\, d\zeta; \qquad (3')$$

$$F(w, z) = \frac{1}{4\pi^2 i} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_C \frac{\Phi[r_1(\tau)\zeta^n, r_2(\tau)\eta^n]}{\zeta - u}\, d\zeta, \qquad (4')$$

где

$$u = \tau\left(\frac{w}{r_1(\tau)}\right)^{1/n} + (1-\tau)\left(\frac{z}{r_2(\tau)}\right)^{1/n} e^{it}, \quad n = (\mu), \quad \mu = \sup_{0<\tau<1} \frac{d \ln r_1(\tau)}{d \ln \tau},$$

$$\Phi(w, z) = L_n[F] \equiv F(w, z) + nwF_w'(w, z) + nzF_z'(w, z),$$

(μ) — *наименьшее целое число, не меньшее* μ.

Доказательство. В начале мы установим, что существует двойной степенной ряд, для которого величины $r_1 = r_1(\tau)$, $r_2 = r_2(\tau)$, определяемые условиями (1), (2) или (1′), (2), являются сопряженными радиусами сходимости.

Действительно, по условию (1) или (1′) $r_1 = r_1(\tau)$ — положительная, непрерывная, монотонно возрастающая функция на интервале $(0, 1)$. Поэтому обратная функция $\tau = \psi(r_1)$ — непрерывная, монотонно возрастающая на интервале $(0, R_1)$, где $R_1 = r_1(1)$. В силу условия (2) и (1) или (1′)

$$r_2'(\tau) = -\frac{\tau}{1-\tau}\frac{r_1'(\tau)}{r_1(\tau)} r_2(\tau) < 0$$

в интервале $0 < \tau < 1$. Следовательно, $r_2 = r_2(\tau)$ в интервале $(0, 1)$ есть функция положительная, непрерывная, монотонно убывающая, а поэтому $r_2 = r_2[\psi(r_1)] \equiv \Phi_2(r_1)$ — положительная, непрерывная, монотонно убывающая функция на интервале $(0, R_1)$. Известно ([2]), что $\lim\limits_{r_1 \to R_1} \Phi_2(r_1) = \lim\limits_{\tau \to 1} r_2(\tau) = 0$. Нам остается убедиться в том, что кривая $r_2 = \Phi_2(r_1)$

обладает свойством «логарифмической выпуклости». Из условия (2) имеем

$$\ln r_2(\tau) = -\int \frac{\tau}{1-\tau} d \ln r_1(\tau)$$

или

$$\frac{d \ln r_2(\tau)}{d \ln r_1(\tau)} = -\frac{\tau}{1-\tau}.$$

Отсюда

$$\frac{d^2 \ln r_2(\tau)}{(d \ln r_1(\tau))^2} = -\frac{1}{(1-\tau)^2} \frac{r_1(\tau)}{r_1'(\tau)} < 0, \quad 0 < \tau < 1,$$

т. е.

$$\frac{d^2 \ln \Phi_2(r_1)}{(d \ln r_1)^2} = -\frac{r_1 \psi'(r_1)}{[1-\psi(r_1)]^2} < 0, \quad 0 < r_1 < R_1.$$

Из теоремы Гартогса ([1]) следует, что существует двойной степенной ряд, для которого величины $r_1 = r_1(\tau)$, $r_2 = r_2(\tau)$ являются сопряженными радиусами сходимости.

Итак, область $D \ni (0, 0)$ с границей $|w| = r_1(\tau)$, $|z| = r_2(\tau)$, где $r_1(\tau)$, $r_2(\tau)$ определяются или условиями (1), (2) или условиями (1′), (2), есть полная двоякокруговая область, граница которой $\Phi_1(w, \bar{w}, z, \bar{z}) = 0$ дважды дифференцируема и удовлетворяет условию $L(\Phi_1) > 0$.

Обратно, пусть область $D \ni (0, 0)$ — любая конечная, полная двоякокруговая область, граница которой $\Phi_1(w, \bar{w}, z, \bar{z}) \equiv \sqrt{z\bar{z}} - \Phi_2(\sqrt{w\bar{w}}) = 0$, $0 \leqslant |w| \leqslant R_1$, дважды непрерывно дифференцируема и удовлетворяет условию $L(\Phi_1) > 0$. Докажем существование (единственной) такой функции $\varphi(\tau)$, $0 \leqslant \tau \leqslant 1$, что граница $|z| = \Phi_2(|w|)$ области D определяется параметрическими уравнениями

$$|w| = \varphi(\tau) \equiv r_1(\tau), \quad |z| = \Phi_2[\varphi(\tau)] \equiv r_2(\tau), \quad 0 \leqslant \tau \leqslant 1,$$

где $r_1(\tau)$ и $r_2(\tau)$ удовлетворяют или условиям (1), (2) или условиям (1′), (2). Искомая функция $\varphi(\tau)$ должна быть решением функционального уравнения

$$\Phi_2[\varphi(\tau)] = \exp\left[-\int \frac{\tau}{1-\tau} \frac{\varphi'(\tau)}{\varphi(\tau)} d\tau\right]$$

или уравнения

$$\frac{\Phi_2'[\varphi(\tau)]\,\varphi'(\tau)}{\Phi_2[\varphi(\tau)]} = -\frac{\tau}{1-\tau} \frac{\varphi'(\tau)}{\varphi(\tau)}.$$

За исключением случая $r_1(\tau) = \varphi(\tau) \equiv \text{const}$, последнее уравнение принимает вид

$$\frac{\Phi_2'[r_1(r)]\, r_1(\tau)}{\Phi_2[r_1(\tau)]} = -\frac{\tau}{1-\tau} \tag{5}$$

или вид

$$\frac{d \ln \Phi_2[\varphi(\tau)]}{d \ln \varphi(\tau)} \equiv \frac{d \ln r_2(\tau)}{d \ln r_1(\tau)} = -\frac{\tau}{1-\tau}. \tag{6}$$

Так как $L(\Phi_1) > 0$, то функция $r_2 = \Phi_2(r_1)$ удовлетворяет условию $\frac{d^2 \ln r_2}{(d \ln r_1)^2} < 0$. Поэтому левая часть уравнения (6) как функция $\ln \varphi(\tau)$ — монотонно убывающая функция. Следовательно, существует (единственное) решение уравнения (6)

$$\ln \varphi(\tau) = \psi\left(-\frac{\tau}{1-\tau}\right),$$

где $\psi\left(-\frac{\tau}{1-\tau}\right)$ — монотонно убывающая функция аргумента $-\frac{\tau}{1-\tau}$ или, что то же, монотонно возрастающая функция τ. А поэтому $\varphi(\tau) = \exp\psi\left(-\frac{\tau}{1-\tau}\right)$ — положительная, монотонно возрастающая функция переменного τ и такая, что функции $r_1(\tau) \equiv \varphi(\tau)$, $r_2(\tau) \equiv \Phi_2[\varphi(\tau)]$ удовлетворяют условию (2).

Нам остается установить, что функция $\varphi(\tau) \equiv r_1(\tau)$ удовлетворяет или условию (1) или условию (1′). Из формулы (5) видно, что $r_1(0) = 0$. Действительно, в противном случае было бы $r_1(0) = \widetilde{r_1} > 0$, а поэтому $\left.\frac{d\ln r_2(\tau)}{p\ln r_1(\tau)}\right|_{\tau=0} = \left.\frac{d\ln\Phi_2(r_1)}{d\ln r_1}\right|_{r_1=\widetilde{r_1}} = 0$, т. е. кривая $\ln r_2 = \ln\Phi_2(e^{\ln r_1}) = \chi(\ln r_1)$ (убывающая, выпуклая) имела бы точку перегиба при $r_1 = \widetilde{r_1} > 0$. Следовательно, кривая $r_2 = \Phi_2(r_1)$ не обладала бы в интервале $0 < r_1 < R_1$ свойством «логарифмической выпуклости». Из этой же формулы имеем $\Phi_2[\varphi(1)] = 0$, т. е. $r_2(1) = 0$ и $r_1(1) = R_1$. Доказывается точно так же: нужно только рассматривать $\ln r_1$ как функцию $\ln r_2$, так как обратная функция $\ln r_1 = \chi_1(\ln r_2)$ — монотонно убывающая и обладает свойством «логарифмической выпуклости». Что касается условия $r_1'(\tau) \leqslant \frac{r_1(\tau)}{\tau}$, то оно характеризует выпуклость кривой $r_2 = \Phi_2(r_1)$, и в этом случае имеют место интегральные представления (3), (4). Если кривая $r_2 = \Phi_2(r_1)$ не всюду выпукла, т. е. функция $r_1'(\tau) - \frac{r_1(\tau)}{\tau}$ на интервале $0 < \tau < 1$ или меняет знак или больше нуля, то, оказывается, область, ограниченную гиперповерхностью $|z| = \Phi_2(|w|)$, можно отобразить с помощью пары функций $w = W^n$, $z = Z^n$, где n — положительное целое число, на область, граница которой $|Z| = \Phi_3(|W|)$ обладает свойством: кривая $r_8 = \Phi_3(r_1)$ выпукла. Поэтому для функции $F(W^n, Z^n)$ имеют место интегральные представления (3), (4). Возвращаясь к старым переменным, мы и получаем интегральные представления (3′), (4′) для исходной функции $F(w, z)$ в случае, если кривая $r_2 = \Phi_2(r_1)$ не выпукла.

Следствие. *Для любой ограниченной, полной, двоякокруговой области, граница которой дважды непрерывно дифференцируема и аналитически выпукла извне* ($L(\Phi_1) > 0$), *имеют место интегральные представления* (3) *и* (4′).

Для справедливости этого утверждения нам нужно только включить случай, когда граница $|z| = \psi(|w|)$ области $\overline{D}$ обладает свойством: кривая $r_2 = \psi(r_1)$ выпукла или прямая. Но в этом случае $r_2'(\tau) \leqslant \frac{r_1(\tau)}{\tau}$, а это эквивалентно условию $\frac{d\ln r_1(\tau)}{d\ln\tau} \leqslant 1$. Отсюда следует $\mu \leqslant 1$, и поэтому $n = 1$, т. е. интегральные представления (3′), (4′) принимают, соответственно, вид (3), (4), что и доказывает справедливость нашего утверждения.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
19 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Hartogs, Math. Ann., **62**, 1 (1906). [2] А. А. Темляков, Уч. зап. Московск. обл. пед. инст., **21**, 7 (1954). [3] А. А. Темляков, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, 89 (1957). [4] А. А. Темляков, Уч. зап. Московск. обл. пед. инст., **39**, 15 (1956); **57**, 3 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МАТЕМАТИКА

С. Д. ЭЙДЕЛЬМАН

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ РЕШЕНИЙ ОБЩИХ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 9 XII 1957)

В предыдущих работах автора ([3], [4]) были построены и изучены фундаментальные матрицы решений (ф. м. р.) линейных параболических в смысле И. Г. Петровского систем первого порядка по t (максимальный порядок M дифференцирования по t совпадал с параболическим весом $2b$). В настоящей заметке строятся ф. м. р. для произвольных линейных параболических в смысле И. Г. Петровского систем *

$$\frac{\partial^{n_i} u_i}{\partial t^{n_i}} = \sum_{2bk_0+|k|\leqslant 2bn_j} A_{ij}^{(k_0 k)}(x,t)\frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_x^k u_j(x,t) \equiv P_i\left(t,x;\frac{1}{i}D,\frac{\partial}{\partial t}\right)u,$$
$$i=1,2,\ \ldots\ ,N, \qquad (1)$$

и даются некоторые их приложения.

1. С помощью методики, изложенной в ([4]), устанавливается следующая теорема:

Теорема 1. *Пусть*: 1) *коэффициенты* (1) *непрерывны по* t; *при этом непрерывность по* t *коэффициентов, для которых* $2bk_0+|k|=2bn_j$, *равномерна по* x *из* $\Pi_1\{-\infty<x_s<\infty,\ s=1,2,\ \ldots\ ,n,\ 0\leqslant t\leqslant T\}$; 2) *коэффициенты* (1) *ограничены и непрерывны в смысле Гельдера по* x. *Тогда у системы* (1) *существует в* Π_1, $t>\tau$, *ф. м. р.* $Z_j^{(l)}(t,\tau,x,\xi)$, *удовлетворяющая неравенствам*

$$\left|\frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_x^k Z_i^{(l)}(t,\tau,x,\xi)\right| \leqslant C(t-\tau)^{-(n+|k|)/2b+n_i-1-k_0} e^{-c\rho}; \qquad (2)$$

$$\left|\Delta_h \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_x^k Z_i^{(l)}(t,\tau,x,\xi)\right| \leqslant C^* |h|^{\alpha}(t-\tau)^{-(n+|k|+\alpha)/2b+n_i-1-k_0} e^{-c^*\rho} \qquad (3)$$

($2bk_0+|k|\leqslant 2bn_i$; $|h|<a(t-\tau)^{1/2b}$; a — *произвольное положительное число*; C, c — *положительные числа, зависящие лишь от* T; C^*, c^* — *от* T *и* a; $0<\alpha\leqslant 1$). *Если дополнительно к условию* 1) *выполнено условие*: 3) $n_1=n_2=\ldots=n_N$, $A_{ij}^{(k_0 k)}(x,t)$ *имеют* $k_0+|k|$ *непрерывных в смысле Гельдера по* x *ограниченных производных по* t, x, *то* $Z'(t,\tau,x,\xi)$ *как функция от* τ, ξ — *ф. м. р. системы, сопряженной к* (1). *Если же дополнительно к условиям* 1), 2) *выполнено условие*:

---

* $D_x^k = \dfrac{\partial^{|k|}}{\partial x_1^{k_1}\partial x_2^{k_2}\ldots\partial x_n^{k_n}}$; $|k|=\sum_{s=1}^{n} k_s$; $z=x+iy$; $x=(x_1,x_2,\ldots,x_n)$; $\zeta=\xi+iv$; $q=\dfrac{2b}{2b-1}$; $\rho=\sum_{s=1}^{n}|x_s-\xi_s|^q(t-\tau)^{-1/(2b-1)}$; $f(x+h)-f(x)=\Delta_h f$; δ_{jl} — символ Кронекера; повторение индекса означает, что по нему производится суммирование.

4) *коэффициенты* (1) *определены в области* $G_1\{|Z_1 - x_1^0| < \rho_1, -\infty < x_s < \infty, s = 1, 2, \ldots, n, 0 \leqslant t_1 \leqslant t \leqslant t_2\}$ *и являются в ней аналитическими функциями* z_1, *ограниченными и непрерывными по* $x_1, x_2, \ldots, x_n$ t, *при этом непрерывность по* t *коэффициентов, для которых* $2bk_0 + |k| = 2bn_j$ *равномерна по* $(z_1, x_2, \ldots, x_n)$ *из* G_1 **, то ф. м. р.* $Z(t, \tau, x, \xi)$ *может быть продолжена в комплексную по* z_1, ζ_1 *область* G_2 *таким образом, чтобы она там была аналитической по переменным* z_1, ζ_1. *При этом будут справедливы оценки*

$$\left| D_k^k \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} Z_i^{(l)}(t, \tau, x, \xi) \right| \leqslant C_0 (t-\tau)^{-(n+|k|)/2b+n_i-1-k_0} \times$$
$$\times \exp\{-c_0\rho + b_0 |v_1 - w_1|^q (t-\tau)^{-1/(2b-1)}\}, \qquad (4)$$
$$2bk_0 + |k| \leqslant 2bn_i - 1.$$

2. Приведем две леммы, характеризующие интегральные операторы, ядром которых является ф. м. р., в пространствах L_p со специальным весом, на которых основано изучение задачи Коши для параболических систем.

Определение. Функция $u(x, t)$ принадлежит пространству $L_{p,k(t)}$, $1 \leqslant p < \infty$, если суммируема p-я степень функции $|u(x,t) \times \exp\left\{-k(t)\sum_{s=1}^{n} |x_s|^q\right\}$,

$$\|u(x,t)\|_{L_{p,k(t)}} = \left[\int |u(x,t)|^p \exp\left\{-pk(t)\sum_{s=1}^{r} |x_s|^q\right\} dx\right]^{1/p}.$$

Функция $u(x, t)$ принадлежит пространству $L_{\infty,k(t)}$, если $u(x,t) \times \exp\left\{-k(t)\sum_{s=1}^{n} |x_s|^q\right\}$ измерима и существенно ограничена, $\|u(x,t)\|_{L_{\infty,k(t)}} = \sup_x \operatorname{vrai}\left[|u(x,t)| \exp\left\{-k(t)\sum_{s=1}^{n} |x_s|^q\right\}\right]$. Через $L_{p,k(t),s}$ обозначим пространство вектор-функций с s составляющими, каждая из которых принадлежит $L_{p,k(t)}$; $\|u(x,t)\|_{L_{p,k(t),s}} = \sum_{k=1}^{s} \|u_k\|_{L_{p,k(t)}}$.

Лемма 1. *Если* $u(x,t) \in L_{p,k(t),N}$; $1 \leqslant p \leqslant \infty$;

$$k(t) = \frac{(c-\varepsilon)k}{[(c-\varepsilon)^{2b-1} - k^{2b-1}(t-t_0)]^{\frac{1}{2b-1}}};$$

c — *из неравенства* (2), $0 < \varepsilon < c$; k — *любое положительное число при всех* $t \in [t_0, t_1]$; $t_1 = \left(\frac{c-\varepsilon'}{k}\right)^{2b-1}$, $\varepsilon < \varepsilon' < c$, *то*

$$U_i(x,t) = \int Z_i^{(l)}(t, \tau, x, \xi) u_l(\xi, \tau) d\xi$$

удовлетворяет оценке

$$\left\| \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_x^k U_i(x,t) \right\|_{L_{p,k(t)}} \leqslant C(\varepsilon)(t-\tau)^{n_i - k_0 - 1 - |k|/2b} \|u(x,\tau)\|_{L_{p,k(\tau),N}}, \qquad (5)$$
$$2bk_0 + |k| \leqslant 2bn_j.$$

* Предполагается также, что в области G_1 система (1) параболична; $t < t_2 \leqslant T$.

Обозначим через $M_{p,[t_0,t_1],s} = M_{p,s}$ пространство вектор-функций $u(x,t)$, принадлежащих пространству $L_{p,k(t),s}$ и таких, что вектор-функция $u(x,t)\exp\left\{-k(t)\sum_{s=1}^{n}|x_s|^q\right\}$ интегрируема (по t как элемент пространства $L_{p,s}$) по Бохнеру ([2]); $\|u(x,t)\|_{M_{p,s}} = \int_{t_0}^{t_1}\|u(x,t)\|_{L_{p,k(t),s}}\,dt$.

Рассмотрим интегральное уравнение

$$v(x,t) = v_0(x,t) + \int_{t_0}^{t} d\tau \int R(t,\tau,x,\xi)\,F(\tau,u(\xi,\tau))\,d\xi, \tag{6}$$

где

$$R(t,\tau,x,\xi) = \left\| \begin{matrix} Z(t,\tau,x,\xi) \\ \cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k Z(t,\tau,x,\xi) \end{matrix} \right\|, \quad 2bk_0 + |k| \leqslant m_i \leqslant 2bn_i - 1,$$

матрица, имеющая N столбцов и $r = Ns$ строк, s равно числу производных по t, x порядка $k_0 + |k|$, $2bk_0 + |k| \leqslant \max\limits_i m_i$ *; $F(t,v)$ — оператор, определенный в пространстве $M_{p,r}$ с областью значений, принадлежащей $M_{p,N}$; интеграл по τ в (6) понимается в смысле Бохнера. Обозначим $m = \max\limits_{i=1,2,\ldots N}\{m_i - (n_i - 1)2b\}$.

Лемма 2. *Если* $\|v_0(x,t)\|_{L_{p,k(t),r}} \leqslant C_0(t-t_0)^{-m/2b}$; $F(t,v)$ *удовлетворяет условиям:* а) $\int_{t_0}^{t}(t-\tau)^{-m/2b}\|F(\tau,0)\|_{L_{p,k(\tau),N}}\,d\tau \leqslant E_0(t-t_0)^{-m/2b}$; б) $\|F(t,v_1) - F(t,v_2)\|_{L_{p,k(t),N}} \leqslant A\|v_1 - v_2\|_{L_{p,k(t),r}}$, *то интегральное уравнение* (6) *имеет единственное решение* $v^*(x,t) \in M_{p,r}$, *удовлетворяющее неравенству* $\|v^*(x,t)\|_{M_{p,r}} \leqslant B(C_0 + E_0)$.

3. Будем изучать задачу Коши для параболической системы

$$\frac{\partial^{n_i} u_i}{\partial t^{n_i}} = P_i\left(t,x;\frac{1}{i}D,\frac{\partial}{\partial t}\right)u + F_i\left(t,x,u,\ldots,\frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}}D^k u_j,\ldots\right), \tag{7}$$

$$i = 1,2,\ldots,N, \quad 2bk_0 + |k| \leqslant m_j,$$

$$\lim_{t\to+t_0}\left\|\frac{\partial^{k_0}u_i}{\partial t^{k_0}} - \varphi_i(x)\,\delta_{k_0 n_i - 1}\right\|_{L_{p,k(t)}} = 0, \tag{8}$$

$$k_0 = 0,1,\ldots,n_i - 1, \quad \varphi_i(x) \in L_{p,k(t_0)}.$$

Определение. Пусть $\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_s \end{pmatrix}$, $sN = r$, решение уравнения (6) с $v_0(x,t) = \int R\varphi d\xi$, принадлежащее пространству $M_{p,r}$; назовем вектор-функцию $v_1(x,t)$ **обобщенным решением задачи** (7), (8).

Лемма 2 означает в этих терминах, что, если выполнены условия 1), 2) теоремы 1 и условия а), б) леммы 2, то задача (7), (8) имеет единственное обобщенное решение.

---

* В случае, когда, $m_i < \max\limits_j m_j$, вместо производных от Z_i порядка $k_0 + |k|$, $2bk_0 + |k| > m_i$, пишутся нули.

Теорема 2. *Пусть выполнены условия*: в) *оператор* $F(t, v) = V(x, t)$ *переводит все непрерывные* (*удовлетворяющие условию Гельдера по* x *в любой конечной области* $G_{at_0^*}\{t_0 < t_0^* \leqslant t \leqslant t_1,\ |x| \leqslant a\}$) *вектор-функции в непрерывные* (*удовлетворяющие обобщенному условию Гельдера по* x) *вектор-функции*; г) *для описанных в условии* в) *вектор-функций* $|F(t, v_1) - F(t, v_2)| \leqslant L|v_1 - v_2|$; $|F(t, 0)| \leqslant E_0(t - t_0)^{-m/2b}$; $\varphi(x)$ *ограничена в каждом конечном шаре пространства* x. *Или пусть выполнены условия*: $p > \frac{n}{2b - m}$, $\int\limits_{t_0}^{t} \|F(\tau, 0)\|_{L_{p,\, k(\tau),\, N}} (t - \tau)^{-(mp+n)/2bp}\, d\tau \leqslant$ $\leqslant E_0(t - t_0)^{-(mp+n)/2bp}$ *и условие* б) *леммы* 2. *Тогда задача* (7), (8) *имеет классическое решение* $u_i(x, t)$, *принадлежащее вместе со всеми своими производными порядка* $k_0 + |k|$, $2bk_0 + |k| \leqslant 2bn_i - 1$, *пространству* M_p, *непрерывно зависящие* (*по норме* M_p) *от* $\varphi(x)$ *и* $F(t, 0)$.

Замечание. При некоторой дополнительной гладкости коэффициентов $P_i\left(t, x, \frac{1}{i} D, \frac{\partial}{\partial t}\right)$ утверждение теоремы справедливо для решений задачи Коши по начальным данным

$$\lim_{t \to +t_0} \left\| \frac{\partial^{k_0} u_i}{\partial t^{k_0}} - \varphi_i^{(k_0)}(x) \right\|_{L_{p,\, k(t)}} = 0, \quad k_0 = 0, 1, \ldots, n_i - 1, \quad i = 1, 2, \ldots, N, \tag{8'}$$

если $\varphi_i^{(k_0)}(x)$ вместе со своими производными до порядка $(n_i - k_0 - 1)\,2b$ по x принадлежит пространству $L_{p,\, k(t_0)}$.

Теорема 3. *Пусть коэффициенты системы* (1) *удовлетворяют условию* 1) *теоремы* 1 *и условию*: 3′) $A_{ij}^{(k_0 k)}(x, t)$ *имеют* $k_0^* + |k|$ *ограниченных производных по* t, x, *непрерывных в смысле Гельдера по* x, $k_0^* = k_0 + k_0'$, $k^* = k + k'$, $2bk_0' + |k'| = (n_1 - n_i)\,2b$, $n_1 \geqslant n_2 \geqslant \ldots \geqslant n_N$. *Тогда задача* (1), (8′) *имеет не более одного регулярного решения* $u_i(x, t)$, *принадлежащего вместе со своими производными до порядка* $n_i - 1$ *по* t *пространству* M_p, *у которого все производные от функций* $u_i(x, t)$ *с* $n_i < n_1$, *входящие в систему* (1), *удовлетворяют обобщенному условию Гельдера*.

Теорема единственности задачи (7), (8) *справедлива, если* $F(t, v)$ *удовлетворяет условию* б) *леммы* 3 *в классе функций* $u_i(x, t)$, *удовлетворяющих сформулированным выше требованиям и принадлежащих вместе со своими производными порядка* $k_0 + |k|$ *по* t, x, $2bk_0 + |k| \leqslant m_i$, *пространству* M_p.

4. Из аналитической продолжимости матрицы $Z(t, \tau, x, \xi)$ и оценок (4) следует аналитичность по пространственным координатам регулярных решений системы (1), если коэффициенты являются аналитическими функциями по этим координатам. В случае систем, близких к линейным, дополнительно требуется, чтобы F как вектор-функция от $t, x, u, \ldots$ $\ldots, \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k u_j, \ldots, 2bk_0 + |k| \leqslant m_j$, была аналитической по всем аргументам, кроме t.

Черновицкий государственный университет

Поступило 4 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Г. Петровский, Бюлл. МГУ, в. 8 (1938). [2] Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. [3] С. Д. Эйдельман, ДАН, **98**, № 6 (1954). [4] С. Д. Эйдельман, Матем. сборн., **38** (80), в. 1 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГИДРОМЕХАНИКА

А. Г. КУЛИКОВСКИЙ

О ДВИЖЕНИЯХ С ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ В МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 23 I 1958)

Ниже указывается класс решений уравнений магнитной гидродинамики (при бесконечной электропроводности среды), когда закон движения в форме Лагранжа имеет вид

$$x_i = M_{ij}(t)\, x_j^0 + M_i(t), \tag{1}$$

где x_i — ортогональные координаты частицы; x_i^0 — те же координаты при $t = 0$. Аналогичные движения рассматривались ранее в работах [1-3]. Уравнения неразрывности, адиабатичности и вмороженности магнитных силовых линий запишутся при этом в виде

$$\rho = \frac{1}{\Delta}\rho^0, \quad p = \frac{1}{\Delta^\gamma} p^0, \quad H_i = \frac{1}{\Delta} M_{ij} H_j^0. \tag{2}$$

Здесь Δ — определитель матрицы $\| M_{ij} \| = M$.

Подставляя эти равенства в уравнения движения

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}, \quad \text{где } T_{ij} = \frac{1}{4\pi} H_i H_j - \frac{1}{8\pi} H_k H_k,$$

и учитывая равенства (1), получим

$$\frac{d^2 M_i}{dt^2} + x_j^0 \frac{d^2 M_{ij}}{dt^2} = -\frac{1}{\rho^0 \Delta^{\gamma-1}} \frac{\partial p^0}{\partial x_q^0} N_{qi} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi\rho^0\Delta}\left[\frac{\partial H_k^0 H_l^0}{\partial x_l^0} M_{ik} - \frac{1}{2}\frac{\partial H_n^0 H_m^0}{\partial x_h^0} M_{sn} M_{sm} N_{hi}\right] \quad (\| N_{ij} \| = M^{-1}). \tag{3}$$

Представим матрицу M в виде произведения

$$M = A \cdot B,$$

где A — ортогональная матрица, B — симметричная. Тогда правая часть равенства (3) может быть записана следующим образом:

$$\frac{1}{\rho^0} A_{ij}\left\{-\frac{1}{\Delta^{\gamma+1}} D_{jq}\frac{\partial p^0}{\partial x_q^0} + \frac{1}{4\pi\Delta}\left[B_{jk}\frac{\partial H_k^0 H_l^0}{\partial x_l^0} - \frac{1}{2} D_{jh} B_{sn} B_{sm}\frac{\partial H_n^0 H_m^0}{\partial x_h^0}\right]\right\}, \tag{4}$$

где $\| D_{ij} \| = B^{-1}$.

Так как левая часть равенства (3) линейна относительно x_i^0, то и правая часть должна быть линейной в течение всего движения. Потребуем дополнительно, чтобы правая часть равенства (3) оставалась линейной при произвольной аффинной деформации среды. Умножая варажение (4)

на F_{qi} ($\|F_{ij}\| = \Delta BA^{-1}$) и суммируя по i, получим, что линейным относительно x_k^0 должно быть также выражение

$$-\frac{1}{\Delta^{\gamma-2}}\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial p^0}{\partial x_q^0}+\frac{1}{4\pi}C_{kq}\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial H_k^0 H_l^0}{\partial x_l^0}-\frac{1}{8\pi}C_{mn}\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial H_n^0 H_m^0}{\partial x_q^0} \quad (\|C_{ij}\| = B^2). \quad (5)$$

Пусть $C_{ij} = kC_{ij}^0$, где C_{ij}^0 — постоянная матрица. Тогда, продифференцировав выражение (5) по k, получим, что $\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial p^0}{\partial x_i^0}$ представляют собой линейные функции по x_j^0:

$$\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial p^0}{\partial x_i^0} = p_{ij}x_j^0 + p_i \quad (6)$$

(p_{ij} и p_i — постоянные). Отсюда следует, что сумма двух последних слагаемых в выражении (5) также представляет собой линейную функцию от x_j^0. Дифференцируя сумму двух последних слагаемых выражения (5) по всем C_{ij}, не равным тождественно друг другу, получим снова линейные выражения от x_j^0, из вида которых можно заключить, что все $\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial H_m^0 H_n^0}{\partial x_l^0}$ являются линейными функциями от x_k^0:

$$\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial H_m^0 H_n^0}{\partial x_l^0} = a_{mnlk}x_k^0 + a_{mnl} \quad (7)$$

(a_{mnlk} и a_{mnl} — постоянные).

В дальнейшем рассмотрим случай, когда хотя бы одна из матриц $\|p_{ij}\|$ или $\|a_{mnlk}\|$ (m и n фиксированы для данной матрицы и меняются от одной матрицы к другой) имеет ранг 3. Будем для определенности считать, что это матрица $\|p_{ij}\|$. Тогда из равенства (6) можно вывести, что $p_{ij} = p_{ji}$ и что p^0 является произвольной функцией от многочлена второй степени Φ:

$$\Phi = p_{ij}x_i^0 x_j^0 + p_i x_i^0 + \text{const}.$$

Для начальной плотности получаем выражение

$$\rho^0 = \varkappa p^{0\prime}(\Phi), \quad (8)$$

где $\varkappa$ — постоянная, а штрих означает производную по Φ.

Если $\rho^0 \neq \text{const}$, то из равенств (7), где ρ^0 должно иметь значение (8), получим

$$H_l^0 H_k^0 = \alpha_{ik}p^0 + \beta_{ik}$$

(α_{ik} и β_{ik} — постоянные). Сравнивая эти равенства между собой, нетрудно заметить, что α_{ik} и β_{ik} должны быть такими, что компоненты напряженности магнитного поля всюду будут пропорциональны одной и той же тройке чисел, т. е. магнитные силовые линии — прямые.

Если $\rho^0 = \text{const}$, то

$$p^0 = \Phi, \quad H_i^0 H_k^0 = \Phi_{ik}, \quad (9)$$

где Φ и Φ_{ik} — многочлены второй степени от x_j^0, причем Φ_{ik} должны удовлетворять условиям

$$\Phi_{ik}^2 = \Phi_{il}\Phi_{kk}$$

(в этом равенстве суммирования по повторяющимся индексам не подразумевается).

Если хотя бы один из диагональных элементов матрицы Φ_{ik} не разлагается на линейные множители или разлагается на множители, не про-

порциональные друг другу, то из последних равенств будет следовать, что все диагональные элементы должны быть ему пропорциональны, т. е. магнитные силовые линии опять оказываются прямыми.

Следовательно, единственным случаем, когда магнитные силовые линии не прямые, является случай, когда все Φ_{ii} являются квадратами линейных множителей. Тогда

$$H_i^0 = h_{ik}x_k^0 + h_i \tag{10}$$

(h_{ik} и h_i — постоянные), причем, так как $\partial H_k^0/\partial x_k^0 = 0$, то $h_{kk} = 0$. Магнитные силовые линии совпадают с интегральными кривыми уравнения

$$\frac{dx_i^0}{dt} = h_{ik}x_k^0 + h_i.$$

Итак, если не рассматривать случая, когда магнитные силовые линии прямые, то для того, чтобы движение газа происходило согласно равенствам (1), необходимо, чтобы

$$\rho^0 = \text{const}, \quad p^0 = p_{ij}x_i^0x_j^0 + p_ix_i^0 + \text{const}$$

и чтобы H_i^0 определялись равенствами (10). $M_{ij}(t)$ и $M_i(t)$ определяются из уравнения (3), коэффициенты которого являются постоянными числами, определяемыми из начальных данных.

В заключение заметим, что, кроме магнитных сил, можно было бы рассмотреть и другие силы. В частности, напряжения, зависящие от тензора деформации и тензора скоростей деформации, не влияют непосредственно на движение, так как эти тензоры не меняются от точки к точке. Влияние таких напряжений будет сказываться только на форме уравнения притока тепла и в граничных условиях. Рассмотрим, например, вязкие напряжения. Если коэффициенты вязкости постоянны во всей среде, то диссипация энергии в единице объема также будет постоянна во всей среде. Так как тепловая энергия в единице объема совершенного газа пропорциональна давлению, то добавочное выделение тепла за счет диссипации механической энергии приводит к равномерному увеличению давления во всей массе газа и, следовательно, не оказывает влияния на движение. Если, кроме того, $\rho^0 = \text{const}$ и коэффициент теплопроводности постоянен во всей среде, то теплопроводность также не сказывается на движении. Действительно, давление, а следовательно, и температура в этом случае являются многочленами второй степени от координат, и выделение энергии вследствие теплопроводности будет равномерным по объему.

Так как в случае $\rho^0 = \text{const}$ H^i линейно выражаются через координаты, то рассмотренные здесь решения являются одновременно решениями уравнений магнитной гидродинамики с электропроводностью, отличной от бесконечности и постоянной во всей среде. В самом деле, при этом в уравнении

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} - \text{rot}\,[\mathbf{vH}] = \nu_m \Delta \mathbf{H}$$

последний член равен нулю, и теорема о вмороженности магнитных силовых линий верна, несмотря на конечную проводимость. Джоулево тепло, которое в этом случае равномерно выделяется по объему, тоже не влияет на движение газа. Итак, если начальная плотность и коэффициенты теплопроводности и электропроводности постоянны по объему, то решения, указанные в настоящей работе, описывают движения вязкой, теплопроводной среды с конечной электропроводностью.

Поступило
27 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Седов, ДАН, **90**, № 5, 735 (1953). [2] А. Г. Куликовский, ДАН, **114**, № 5, 984 (1957). [3] F. Zagar, Atti Acad. Naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., (8) **18**, 452 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Г. И. ГУРЕВИЧ

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕНЗОРАМИ НАПРЯЖЕНИЙ И СКОРОСТЕЙ ДЕФОРМАЦИИ В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ БОЛЬШИХ И МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

(Представлено академиком А. П. Александровым 19 X 1957)

Ранее было показано ([3-6]), что максвелловская закономерность деформации (если учесть зависимость времени релаксации T от напряжений) является общей для тел в конденсированном состоянии*. При этом она была выражена в форме, к которой сводится в случае деформаций, малых по сравнению с единицей. Здесь получим ее для деформаций, не ограниченных предыдущим условием. Через ξ_i обозначим текущие координаты точек тела

$$\xi_i = x_i + u_i(x_1,\ x_2,\ x_3,\ t) \quad (i = 1,\ 2,\ 3), \tag{1}$$

где $x_i = \xi_i(t = 0)$; u_i — проекции перемещения рассматриваемой точки. Полагаем, что при $t \leqslant 0$ тело не нагружено и не имеет остаточных напряжений. При $t > 0$ деформируем тело любым способом, но так, чтобы в каждый данный момент упруго измененная его форма весьма мало отличалась от равновесной (соответствующей отсутствию упругих деформаций)**. Тогда значительное изменение формы тела развивается только за счет остаточной (необратимой) деформации.

Отметим в момент t точку тела, считая ее вершиной одного из углов элементарного прямоугольного параллелепипеда с ребрами, параллельными осям декартовой системы координат $(O\overline{X}_1\overline{X}_2\overline{X}_3)$, совпадающим по направлению с главными осями упругой деформации данного момента в рассматриваемой точке. Пусть ее координаты в указанной системе $\overline{\xi}_i$ $(i = 1, 2, 3)$. Длины λ_i ребер параллелепипеда

$$\overline{\xi}'_i - \overline{\xi}_i = \lambda_i = \lambda_{pi} + \lambda_{yi} = \lambda_{pi}(1 + \lambda_{yi}/\lambda_{pi}) = \lambda_{pi}(1 + \overline{e}_{ii}) \tag{2}$$

($\overline{\xi}'_i$ — координата другого конца ребра, λ_{pi} — его равновесная длина, λ_{yi} — упругое ее изменение для данного момента). В ([4]) получено, что

$$(d\lambda_{pi}/dt)/\lambda_{pi} = (\overline{e}_{ii} - \theta/3)/T = (\overline{\sigma}_{ii} - \sigma_{\text{ср}})/2\mu T, \tag{3}$$

где $d\lambda_{pi}$ — приращение λ_{pi} за элементарный промежуток времени dt, $\overline{e}_{ii}$ — упругая деформация; $\overline{\sigma}_{ii}$ и $\sigma_{\text{ср}}$ — нормальное и среднее напряжения;

* Как и в ([4]), подразумеваются практически однородные и изотропные тела только с двумя составляющими деформации — упругой (гуковской) и остаточной (ламинарным процессом течения). При этом здесь не рассматриваются упрочнение и другие явления, которые можно описать, учитывая изменение в ходе деформации структурных параметров основной зависимости.

** Большие повороты элементарных объемов тела (например, при изгибе тонких пластин) рассматриваются в теории упругости особыми дисциплинами (см., например, ([2])). Аналогично и остаточная деформация тел в условиях большого упругого изменения их формы должна быть предметом особого исследования.

$\theta = \sigma_{\text{ср}} / K$ — относительное изменение объема; K и μ — модули объемного расширения и сдвига; T дается выражением

$$T = T_0 \exp\left[(U_0 - m\sigma_{\text{ср}} - n\,|\,\bar{\sigma}_{ii} - \sigma_{\text{ср}}\,|_{\max}) / k\vartheta\right], \tag{4}$$

где ϑ — температура; k — постоянная Больцмана; T_0, U_0, m, n — структурные параметры материала (здесь считаем их, как и ϑ, постоянными). Продифференцируем действительное для каждого данного момента соотношение (закон Гука)

$$\bar{e}_{ii} = \frac{\lambda_{yi}}{\lambda_{pi}} = \left(\bar{\sigma}_{ii} - \frac{3\nu}{1+\nu}\sigma_{\text{ср}}\right) / 2\mu \quad (i = 1,\ 2,\ 3), \tag{5}$$

где ν — коэффициент Пуассона, и сложим с (3) найденное $\frac{d\lambda_{yi}}{dt}\frac{1}{\lambda_{pi}}$. Тогда, учитывая (2),

$$\frac{1}{\lambda_i}\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\ln(1 + \bar{e}_{ii})\right] + \frac{\bar{\sigma}_{ii} - \sigma_{\text{ср}}}{2\mu T}. \tag{6}$$

На основании (2) и (1)

$$d\lambda_i = \overline{d\xi_i'} - \overline{d\xi_i} = \left(\bar{v}_i + \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial \bar{\xi}_i}\lambda_i\right)dt - \bar{v}_i dt, \tag{7}$$

где $\bar{v}_i = \overline{du_i}/dt = \overline{d\xi_i}/dt$ (ограничиваемся первым членом разложения в ряд Тэйлора, так как λ_i сколь угодно мало). Отсюда *

$$\frac{1}{\lambda_i}\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial \bar{\xi}_i}. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (6), найдем с учетом (5) (имея в виду, что всегда вплоть до разрушающих нагрузок $\bar{e}_{ii} \ll 1$)

$$\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial \bar{\xi}_i} = \frac{\bar{\sigma}_{ii} - \sigma_{\text{ср}}}{2\mu T} + \frac{1}{2\mu}\frac{d}{dt}\left[\bar{\sigma}_{ii} - \frac{3\nu}{1+\nu}\sigma_{\text{ср}}\right] \quad (i = 1,\ 2,\ 3), \tag{9}$$

что может быть записано в тензорной форме

$$2\mu\mathcal{E} = \frac{dG}{dt} + \frac{G}{T} - \left(\frac{3\nu}{1+\nu}\frac{d\sigma_{\text{ср}}}{dt} + \frac{\sigma_{\text{ср}}}{T}\right)I \tag{10}$$

($\mathcal{E}$ и G — тензора скоростей деформации и напряжений, I — единичный тензор), не зависящей от выбора системы координат. Используем теперь неподвижную декартову систему координат $(OX_1X_2X_3)$, общую для всех точек во все моменты времени. Тогда можно записать (10) в виде шести (учитывая симметрию тензоров $\mathcal{E}$ и G) соотношений между компонентами $\mathcal{E}$ и G в системе $(OX_1X_2X_3)$

$$\mu T\left\{\frac{\partial}{\partial \xi_j}\left[\frac{du_i}{dt}\right] + \frac{\partial}{\partial \xi_i}\left[\frac{du_j}{dt}\right]\right\} = \sigma_{ij} - \delta_{ij}\sigma_{\text{ср}} + T\frac{d}{dt}\left[\sigma_{ij} - \delta_{ij}\frac{3\nu}{1+\nu}\sigma_{\text{ср}}\right], \tag{11}$$

---

* Из (8) и (5) следует

$$\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial \bar{\xi}_i} = \sum_{i=1}^{3}\frac{1}{\lambda_i}\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{1}{\Omega}\frac{d\Omega}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\sum_{i=1}^{3}\ln(1 + \bar{e}_{ii})\right] = \frac{1}{1+\theta}\frac{d\theta}{dt} \cong \frac{d\theta}{dt} \tag{*}$$

($\Omega = \lambda_1\lambda_2\lambda_3$ — объем элементарного параллелепипеда в деформированном состоянии). Совместно с условием постоянства массы $d(\rho\Omega)/dt = 0$, где ρ — плотность материала в деформированном состоянии, (*) дает уравнение неразрывности в форме Эйлера

$$\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial v_i}{\partial \xi_i} = \frac{1}{1+\theta}\frac{d\theta}{dt} \cong \frac{d\theta}{dt}. \tag{**}$$

где $\delta_{ij} = 1$ $(i = j)$ или $\delta_{ij} = 0$ $(i \neq j)$ (текущие координаты и другие величины в этой системе обозначаем без черточек сверху). Обычным путем получаем три уравнения движения

$$\frac{\partial \sigma_{i1}}{\partial \xi_1} + \frac{\partial \sigma_{i2}}{\partial \xi_2} + \frac{\partial \sigma_{i3}}{\partial \xi_3} = \rho_0 \left(\frac{d^2 u_i}{dt^2} - \delta_{3i} g \right) \quad (i = 1,\ 2,\ 3) \tag{12}$$

(g — ускорение земного притяжения, ρ_0 — плотность материала в недеформированном состоянии). (11) и (12) представляют полную систему 9 уравнений для определения 9 неизвестных u_i и σ_{ij} при заданных начальных и граничных условиях *.

Переходя от дифференцирования по ξ_i к дифференцированию по x_i, получим из (11) (с учетом, что $\theta \ll 1$)

$$\mu T \sum_{k=1}^{3} \left[\frac{\partial^2 u_i}{\partial t\, \partial x_1} \alpha_{kj} + \frac{\partial^2 u_j}{\partial t\, \partial x_k} \alpha_{ki} \right] = \sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_{\text{ср}} + T \frac{\partial}{\partial t} \left[\sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{3\nu}{1+\nu} \sigma_{\text{ср}} \right], \tag{13}$$

где $\alpha_{m,n}$ — адъюнкты определителя (m — номер строки) **

$$D = \begin{vmatrix} 1 + \dfrac{\partial u_1}{\partial x_1} & \dfrac{\partial u_2}{\partial x_1} & \dfrac{\partial u_3}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial u_1}{\partial x_2} & 1 + \dfrac{\partial u_2}{\partial x_2} & \dfrac{\partial u_3}{\partial x_2} \\ \dfrac{\partial u_1}{\partial x_3} & \dfrac{\partial u_2}{\partial x_3} & 1 + \dfrac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{vmatrix}. \tag{14}$$

Соответственно (12) преобразуются к

$$\sum_{r=1}^{3} \left[\frac{\partial \sigma_{ir}}{\partial x_1} \alpha_{1r} + \frac{\partial \sigma_{ir}}{\partial x_2} \alpha_{2r} + \frac{\partial \sigma_{ir}}{\partial x_3} \alpha_{3r} \right] = \rho_0 \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - \delta_{3i} g \right). \tag{15}$$

При условии $\partial u_i / \partial x_j \ll 1$ (13) переходят в обычные трехмерные уравнения Максвелла (сводящиеся при $T = \infty$ к закону Гука), а (15) — в обычные уравнения движения ***. Заметим, что в частном случае, когда $u_2 = u_3 = 0$, а u_1 зависит только от x_2 и t (одномерный сдвиг), (13) совпадают по написанию с уравнениями малых деформаций при любой величине $\partial u_1 / \partial x_2$. Это позволило в ([5]) применить обычное уравнение Максвелла к исследованию течения ряда аномальных жидкостей. Учет при этом зависимости T от σ привел к удовлетворительному согласию с экспериментом.

Может показаться, что (11) не описывают точно жидкого состояния, так как при постоянном коэффициенте вязкости $\eta = \mu T$ не совпадают в общем случае с зависимостью, из которой вытекают (с учетом (12)) уравнения Навье — Стокса. Последняя отличается от (11) тем, что в ней вместо

---

* Если ρ_0 и другие параметры в (11) и (4) изменяются в ходе деформации или нужно учитывать их зависимость от всестороннего давления (например, исследуя поведение вещества в глубине Земли) и т. п., то потребуются дополнительные к основной зависимости соотношения.

** $D = 1 + \theta \cong 1$ есть уравнение неразрывности в лагранжевых переменных.

*** В (11), (12), (13) и (15) σ_{ij} суть нормальные и касательные составляющие векторов напряжений на таких трех элементарных площадках, которые в данный момент проходят через рассматриваемую точку перпендикулярно трем соответствующим осям системы $(OX_1X_2X_3)$. Если нужно проследить за напряжениями, относимыми все время к одним и тем же площадкам, то надо через эти напряжения выразить σ_{ij}, входящие в (13) и (15). Это можно сделать, исходя из известных соотношений между напряжениями на пересекающихся площадках, как это делается в работах по нелинейной теории упругости, например в ([2]).

$T\frac{d}{dt}\left[\sigma_{ij}-\delta_{ij}\frac{3\nu}{1+\nu}\sigma_{\text{ср}}\right]$ фигурируют члены* $^2/_3\mu T\delta_{ij}\operatorname{div}\mathbf{v}$, которыми можно пренебречь, только если не рассматривать стадий неустановившегося течения (или если считать жидкость идеальной, когда $T=0$ и эти члены вообще отсутствуют). Причина различия ясна из примера, приводимого самим Максвеллом ([1]): одномерному нагружению тела с постоянной скоростью деформации v_ε соответствует, согласно уравнению Максвелла, напряжение $\tau=\eta v_\varepsilon(1-e^{-\mu t/\eta})$, откуда следует, что ньютоновская зависимость $\tau=\eta v_\varepsilon$ при любой величине вязкости $\eta=\mu T$ действительна только для установившегося течения (когда можно пренебречь $e^{-\mu t/\eta}$ по сравнению с 1). Однако именно эта зависимость кладется в основу вывода уравнений Навье — Стокса, которые затем применяют как уравнения общего случая. В результате получают, например в известной задаче о неустановившемся течении жидкости между движущейся с постоянной скоростью и неподвижной стенками, что в момент начала движения напряжение у движущейся стенки равно бесконечности, хотя частицы жидкости еще не выведены из начального положения. Уравнения же (11) (с учетом (12))дают правильный результат (возрастание τ со временем от нуля до установившегося значения). Таким образом, в случае обычных задач гидромеханики вязкой жидкости (установившееся течение) уравнения Максвелла (с учетом (12)) и Навье — Стокса совпадают**. При неустановившемся же течении имеют физический смысл только решения на основе максвелловских уравнений.

Из рассмотренного в настоящей и предыдущих работах можно видеть, что максвелловская закономерность (с учетом зависимости T от σ_i дает общую основу для подхода к задачам не только области малых деформаций (пластическая деформация, ползучесть, распространение упругих волн в твердых и жидких телах), но и области больших деформаций (например, штамповка, ковка, прокатка—в технике; деформация горных пород—в геофизике; процессы установившегося и неустановившегося течения ньютоновских и аномальных жидкостей — в гидромеханике). При этом, конечно, очевидны трудности решения полученных нелинейных уравнений не только для общего случая, но и для частных случаев, допускающих различные упрощения. Развитие теории и техники машинных вычислений делает более реальной церспективу преодоления этих трудностей. Для таких вычислений может оказаться особо полезной возможность решения задач различных областей исследования на основе общей исходной зависимости, применяемой в соответствии со спецификой отдельных задач.

Данной работе предшествовало исследование одномерной деформации, проведенное совместно с А. Л. Рабиновичем. Опыт этого исследования существенно использован в настоящей работе. Автор пользуется возможностью выразить свою глубокую признательность А. Л. Рабиновичу.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР

Поступило
7 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Cl. Maxwell, Phil. Trans., London, **157**, 49 (1867). [2] В. В. Новожилов, Основы нелинейной теории упругости, Л.— М., 1948. [3] Г. И. Гуревич, ЖТФ, **1**, 1491 (1947). [4] Г. И. Гуревич, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 21 (148), 49 (1953). [5] Г. И. Гуревич, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 31 (158), 107 (1955). [6] Г. И. Гуревич, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 30 (157) 314 (1955).

* Полагаем, как и в обычных курсах гидромеханики, что так называемая объемная вязкость равна нулю. Можно показать, что если она не равна нулю, то дальнейшие выводы не меняются.

** При этом учет зависимости T от напряженного состояния позволяет включить в сферу гидромеханики вязкой несжимаемой жидкости процессы течения не только ньютоновских, но и аномальных жидкостей, а также процессы развития большой остаточной деформации тел, твердых в обиходном смысле.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИКА

Д. Н. ЗУБАРЕВ и Ю. А. ЦЕРКОВНИКОВ

К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НЕИДЕАЛЬНОМ БОЗЕ-ГАЗЕ

(Представлено академиком Н. Н Боголюбовым 29 I 1958)

В работе ([1]), исходя из модельного гамильтониана Бардина, для неидеального ферми-газа получены асимптотически точные (при стремлении объема системы к бесконечности) выражения для термодинамических функций, которые в основном правильно описывают термодинамические свойства сверхпроводников. Ввиду глубокой аналогии между сверхпроводимостью и сверхтекучестью интересно построить аналогичную теорию для неидеального бозе-газа, основанную также на модельном гамильтониане. Это тем более интересно, что существующие микроскопические теории сверхтекучести исходят из предположения о малости числа элементарных возбуждений и не позволяют исследовать поведение системы вблизи точки фазового перехода.

В данной работе мы покажем, что для модельного гамильтониана вида

$$H = E_0 + \sum_k \varepsilon(k)\, b_k^+ b_k + \sum_{k \neq k'} \frac{\nu(k-k')}{2V}\, b_k^+ b_k\, b_{k'}^+ b_{k'} + \\ + \sum_{k \neq k'} \frac{\nu(k-k')}{2V}\, b_k^+ b_{-k}^+ b_{-k'} b_{k'}, \qquad (1)$$

$$E_0 = \frac{\nu(0)}{2V} N(N-1)$$

(где b_k — бозе-операторы; $\varepsilon(k) = k^2/2m - \mu$; μ — химический потенциал; $\nu(k)$ — фурье-компонента энергии взаимодействия) можно вычислить термодинамические функции асимптотически точно при $V \to \infty$, $N \to \infty$, $v = V/N = \text{const}$.

Гамильтониан (1) отличается от полного гамильтониана тем, что в нем мы оставили члены, зависящие лишь от двух индексов. При этом в (1) содержится как частный случай гамильтониан, использованный в теории сверхтекучести Н. Н. Боголюбова ([2]). Заметим, что в работе Брюкнера и Савада ([3]) был получен гамильтониан того же типа, что и (1), в который вместо $\nu(k)$ входят матричные элементы оператора рассеяния. Поэтому использованные нами методы можно применить также и к гамильтониану работы ([3]).

Совершим каноническое преобразование операторов, предложенное в 1947 г. Н. Н. Боголюбовым в теории сверхтекучести:

$$b_k = \lambda_k \beta_k + \mu_k \beta_{-k}^+, \quad b_k^+ = \lambda_k \beta_k^+ + \mu_k \beta_{-k}, \quad \lambda_k^2 - \mu_k^2 = 1, \quad k \neq 0, \qquad (2)$$

где β_k и β_k^+ — новые бозе-операторы. Будем считать, что взаимодействие достаточно мало и в состоянии $k = 0$ находится макроскопически боль-

шое число частиц $N_0 \sim N$. Тогда, полагая операторы b_0, b_0^+ и $b_0^+ b_0 = N_0$ c-числами, можем записать гамильтониан (1) в виде

$$H = H_0 + H_1,$$

$$H_0 = U + \sum_k E(k)\beta_k^+\beta_k + \sum_k Q(k)(\beta_k^+\beta_{-k}^+ + \beta_{-k}\beta_k), \tag{3}$$

$$H_1 = \sum_{k \neq k'} \frac{\nu(k-k')}{2V}\{A_k^+ A_{k'} + B_k B_{k'}\},$$

где

$$U = E_0 - \mu N_0 + \sum_k \left\{\left[\varepsilon(k) + \frac{N_0}{V}\nu(k)\right]\mu_k^2 + \frac{N_0}{V}\nu(k)\lambda_k\mu_k\right\} +$$
$$+ \sum_{k \neq k'} \frac{\nu(k-k')}{2V}\{\mu_k^2\mu_{k'}^2 + \lambda_k\mu_k\lambda_{k'}\mu_{k'}(1 - 4\bar{n}_k\bar{n}_{k'}) -$$
$$- (\lambda_k^2 + \mu_k^2)(\lambda_{k'}^2 + \mu_{k'}^2)\bar{n}_k\bar{n}_{k'}\}, \tag{4а}$$

$$E(k) = \varepsilon'(k)(\lambda_k^2 + \mu_k^2) + 2\lambda_k\mu_k\left\{\frac{N_0}{V}\nu(k) + \sum_{k' \neq k}\frac{\nu(k-k')}{V}\lambda_{k'}\mu_{k'}(1 + 2\bar{n}_{k'})\right\},$$

$$Q(k) = \varepsilon'(k)\lambda_k\mu_k + (\lambda_k^2 + \mu_k^2)\left\{\frac{N_0}{2V}\nu(k) + \sum_{k' \neq k}\frac{\nu(k-k')}{2V}\lambda_{k'}\mu_{k'}(1 + 2\bar{n}_{k'})\right\},$$

$$\varepsilon'(k) = \varepsilon(k) + \frac{N_0}{V}\nu(k) + \sum_{k' \neq k}\frac{\nu(k-k')}{V}(\mu_{k'}^2 + (\lambda_{k'}^2 + \mu_{k'}^2)\bar{n}_{k'}),$$

$$A_k = \lambda_k\mu_k(\beta_k^+\beta_k + \beta_{-k}^+\beta_{-k} - 2\bar{n}_k) + \lambda_k^2\beta_k\beta_{-k} + \mu_k^2\beta_k^+\beta_{-k}^+,$$
$$B_k = \lambda_k^2(\beta_k^+\beta_k - \bar{n}_k) + \mu_k^2(\beta_{-k}^+\beta_{-k} - \bar{n}_k) + \lambda_k\mu_k(\beta_k\beta_{-k} + \beta_k^+\beta_{-k}^+) \tag{4б}$$

(всюду $k, k' \neq 0$).

В гамильтониане (3) мы ввели, пока формально, числа $\bar{n}_k$, которые в сумме аннулируются. Как мы увидим в дальнейшем, $\bar{n}_k$ имеют смысл средних чисел заполнения.

Следуя работе [1], легко убедиться, что при $V \to \infty$ оператор H_1 не дает вклада в термодинамические функции, если средние значения операторов A_k и B_k по большому ансамблю Гиббса с гамильтонианом H_0 равны нулю

$$\bar{A}_k = \bar{B}_k = 0. \tag{5}$$

Термодинамический потенциал при этом имеет вид

$$\Omega = -\theta \ln\{\mathrm{sp}\, e^{-H_0/\theta}\}. \tag{6}$$

Параметры канонического преобразования (2) выбираем из условия диагонализации H_0, положив $Q(k) = 0$. При этом, согласно (5) и (4б), $\bar{n}_k = \overline{\beta_k^+\beta_k} = (e^{E(k)/\theta} - 1)^{-1}$.

Положим теперь

$$C(k) = \frac{N_0}{V}\nu(k) + \sum_{k' \neq k}\frac{\nu(k-k')}{V}\lambda_{k'}\mu_{k'}(1 + 2\bar{n}_{k'}) \tag{7}$$

и запишем уравнение $Q(k) = 0$ в виде

$$2\varepsilon'(k)\lambda_k\mu_k + (\lambda_k^2 + \mu_k^2)C(k) = 0. \tag{8}$$

Из (8) с учетом (2) получаем

$$\lambda_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon'(k)}{\sqrt{\varepsilon'^2(k) - C^2(k)}}\right); \quad \mu_k^2 = \frac{1}{2}\left(-1 + \frac{\varepsilon'(k)}{\sqrt{\varepsilon'^2(k) - C^2(k)}}\right), \tag{9}$$

где

$$\varepsilon'(k) = \varepsilon(k) + S(k),$$

$$S(k) = \frac{N_0}{V}\nu(k) + \sum_{k' \neq k} \frac{\nu(k-k')}{V}\{\mu_{k'}^2 + (\lambda_{k'}^2 + \mu_{k'}^2)\bar{n}_{k'}\}. \tag{10}$$

Учитывая (7), (9) и (10), для $C(k)$, $S(k)$ и N_0 получим систему уравнений

$$C(k) = \frac{N_0}{V}\nu(k) - \sum_{k' \neq k} \frac{\nu(k-k')}{2V}\frac{1 + 2\bar{n}_{k'}}{E(k')} C(k'); \tag{11}$$

$$S(k) = \frac{N_0}{V}\nu(k) + \sum_{k' \neq k} \frac{\nu(k-k')}{2V}\left\{\frac{(\varepsilon(k') + S(k'))(1 + 2\bar{n}_{k'})}{E(k')} - 1\right\}; \tag{11а}$$

$$N = N_0 + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{2}\left\{\frac{(\varepsilon(k) + S(k))(1 + 2\bar{n}_k)}{E(k)} - 1\right\}, \tag{11б}$$

где энергия элементарного возбуждения равна

$$E(k) = \frac{\varepsilon'(k)}{\lambda_k^2 + \mu_k^2} = \sqrt{(\varepsilon(k) + S(k))^2 - C^2(k)}. \tag{12}$$

Химический потенциал выбираем из условия минимума по N_0 термодинамического потенциала (6). Получаем $\mu = S(0) + C(0) - 2\frac{N_0}{V}\nu(0)$.

Исходя из предположения о малости взаимодействия, будем решать уравнения (11) методом итераций. В результате первой итерации получаем:

$$C(k) = \frac{N_0}{V}\nu(k); \quad S(k) = \frac{N_0}{V}\nu(k) + \frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^\infty \bar{\nu}(k, k')\left\{\operatorname{cth}\frac{k'^2}{4m\theta} - 1\right\}k'^2\,dk', \tag{13}$$

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{\theta}{\theta_{\text{кр}}}\right)^{3/2}, \tag{14}$$

где

$$\bar{\nu}(k, k') = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1} \nu(k^2 + k'^2 - 2kk'\mu)^{1/2}\,d\mu, \quad (2m\theta_{\text{кр}})^{3/2} = \frac{(2\pi)^2}{v\alpha},$$

$$\alpha = \int_0^\infty \left(\operatorname{cth}\frac{x^2}{2} - 1\right)x^2\,dx.$$

Вторая итерация дает члены $\sim \nu^{3/2}$. Однако следующие члены разложения ненадежны (введение конденсата справедливо лишь при малом взаимодействии), и мы ограничимся здесь первой итерацией, экстраполируя решение (13) до точки $\theta = \theta_{\text{кр}}$. Подставляя (13) в (12), получаем спектр элементарных возбуждений в виде

$$E(k) = \sqrt{\varepsilon^*(k)\left\{\varepsilon^*(k) + 2\frac{N_0}{V}\nu(k)\right\}}, \tag{15}$$

где

$$\varepsilon^*(k) = \frac{k^2}{2m} + \frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^\infty [\bar{\nu}(k, k') - \nu(k')]\left\{\operatorname{cth}\frac{k'^2}{4m\theta} - 1\right\} k'^2 dk'.$$

Спектр (15) удовлетворяет критерию сверхтекучести Л. Д. Ландау ([4]) при $\theta < \theta_{кр}$ и не удовлетворяет ему при $\theta = \theta_{кр}$. Следовательно, в точке $\theta = \theta_{кр}$ бозе-газ переходит из несверхтекучего состояния в сверхтекучее. При $\theta = 0$ выражение (15) совпадает со спектром элементарных возбуждений, установленным ранее Н. Н. Боголюбовым ([2]).

Рассмотрим теперь термодинамические свойства неидеального бозе-газа. Учитывая (3) и (8), запишем термодинамический потенциал (6) в виде

$$\Omega = U + \theta \sum_k \ln(1 - e^{-E(k)\theta}). \tag{16}$$

При дифференцировании (16) по температуре величины U и $E(k)$ можно считать постоянными, так как приращения параметров λ_k и μ_k вследствие (8) не дают вклада в приращение термодинамического потенциала.

В точке фазового перехода $\theta = \theta_{кр}$ энтропия непрерывна, так как N_0 и $C(k)$ при этом обращаются в нуль. Легко убедиться, что при $\theta = \theta_{кр}$ теплоемкость имеет конечный скачок. Имеем:

$$\mathfrak{S} = \theta\frac{dS}{d\theta} = -\theta\frac{\partial^2\Omega}{\partial\theta^2} - \theta\sum_k \frac{\partial^2\Omega}{\partial E(k)\,\partial\theta}\frac{\partial E(k)}{\partial\theta}. \tag{17}$$

Первое слагаемое в (17) непрерывно при $\theta = \theta_{кр}$. Второе дает скачок теплоемкости, равный

$$\frac{\Delta\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_н} \cong \frac{3}{2}\frac{\nu(0)}{v\theta_{кр}}\gamma, \quad \gamma = \int_0^\infty \frac{e^{x^2}x^4\,dx}{(e^{x^2}-1)^2} \Big/ \int_0^\infty \frac{e^{x^2}x^6\,dx}{(e^{x^2}-1)^2} \cong 0{,}24, \tag{18}$$

где $\mathfrak{S}_н$ — теплоемкость газа в нормальном состоянии при $\theta = \theta_{кр}$. Таким образом, исходя из решения (13), мы пришли к выводу, что неидеальный бозе-газ при температуре $\theta = \theta_{кр}$ испытывает фазовый переход второго рода. Производная теплоемкости в точке $\theta = \theta_{кр}$ стремится к бесконечности пропорционально $(1 - \theta^{3/2}/\theta_{кр}^{3/2})^{-1/2}$ и критическая точка является точкой заострения кривой теплоемкости. Эти особенности поведения бозе-газа находятся в согласии со свойствами He II.

В заключение пользуемся случаем сердечно поблагодарить Н. Н. Боголюбова за советы и обсуждение ряда вопросов.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, ДАН, **117**, 788 (1957). [2] Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 67 (1947). [3] K. A. Brueckner, K. Sawada, Phys. Rev., **106**, 1117 (1957). [4] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **11**, 592 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИКА

Д. ИВАНЕНКО и А. БРОДСКИЙ

К НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 9 IV 1958)

Рассмотрим нелинейное обобщение уравнения Дирака ([1-2]) для квантованного спинорного поля. Для образования инвариантов можно использовать наш прежний метод ([2]) «контракции», заключающийся в отождествлении всех спинорных полей в выражении взаимодействия двух пар фермионов, например в теории β-распада. В основе этого метода лежит представление об универсальном фермиевском взаимодействии и описании материи единым «мировым спинором». Тогда, ограничиваясь выполнением условий обычной теории и не вводя в нелинейные члены производных, можно записать лагранжиан в виде ([2]) *

$$L = L_0 + \frac{1}{2}\sum_m \{g_m[(\bar\psi O_m\psi)^2 + (\psi O_m^{\mathrm{Tr}}\bar\psi)^2] +$$

$$+ g'_m[(\bar\psi O_m\psi),(\psi O^{\mathrm{Tr}}(\bar\psi)]_+ + g''_m[(\psi c O_m\psi),(\bar\psi O_m c\bar\psi)]_+\}, \qquad (1)$$

где $O_m = 1,\ \gamma_\mu,\ \gamma_\mu\gamma_\nu,\ \gamma_5\gamma_\mu,\ \gamma_5$. При несохранении четности каждое O_m может умножаться на $(1 \pm \alpha\gamma_5)$. Как подчеркнул Ф. Лерюст, между различными членами (1) в неквантованной теории имеется ряд соотношений. Ввиду отсутствия в нелинейных членах производных мы считаем целесообразным сохранить обычные трехмерные перестановочные соотношения для свободных полей ([3]). Учет перестановочных соотношений позволяет свести часть нелинейных слагаемых (1) к другим и показать, что некоторые из этих слагаемых тождественно равны нулю (например, при $O_m = \gamma_\mu\gamma_\nu,\ \gamma_5\gamma_\nu$ в третьей квадратной скобке (1)). Число независимых констант еще больше уменьшается, если потребовать, чтобы нелинейная часть лагранжиана была инвариантна относительно коммутирующих с преобразованиями Лоренца ** преобразований Паули ([4]), выполняющихся в β-распаде для нейтрино:

$$\left.\begin{aligned} &\psi \to a\psi + bi\gamma_5\psi^c, \\ &i\gamma_5\psi^c \to -b^*\psi + a^* i\gamma_5\psi^c \end{aligned}\right\} \text{ при } aa^* + bb^* = 1,\ \psi^c = i\gamma_5\gamma_2\psi^*. \qquad (2)$$

---

* Используются следующие обозначения:

$$\gamma_i = \begin{vmatrix} 0 & i\sigma_i \\ i\sigma_i & 0 \end{vmatrix}\ (i = 1, 2, 3);\quad \gamma_0 = \begin{vmatrix} 0 & iE_2 \\ -iE_2 & 0 \end{vmatrix};\quad \gamma_5 = \begin{vmatrix} -iE_2 & 0 \\ 0 & +iE_2 \end{vmatrix};$$

$$\bar\psi = \psi^*\gamma_0;\quad c = \gamma_5\gamma_0\gamma_2;\quad a_\mu b_\mu = -a_i b_i + a_0 b_0;$$

спинор, стоящий слева от матрицы, считается транспонированным. Подчеркнем здесь еще, что полученные нами ранее ([2]) члены в третьей квадратной скобке (1) могли быть получены из теории β-распада, в которой не сохраняются барионные и лептонные заряды. Заметим, что Гейзенберг и Паули недавно использовали часть указанных в ([2]) инвариантов, именно квадрат псевдоскаляра.

** Коммутация с отражением имеет место лишь при одном из двух выборов коэффициентов: ± 1 или $\pm i$ при соответствующих матрицах, определяющих отражение.

Эти преобразования изоморфны, как легко видеть, спинорному представлению группы вращений. Для подбора инвариантов введем 8-компонентный спинор $\Psi = \begin{vmatrix} \psi \\ i\gamma_5\psi^c \end{vmatrix}$, преобразования которого при трансформациях Лоренца задаются матрицами $\gamma_\mu \times E_2$ и при преобразованиях (2) матрицами $E_4 \times i\rho_i$, где ρ_i — матрицы Паули. Дополняя (2) отражением четырех координат ($\psi \to \gamma_5\psi$), мы расширяем (2) до унитарной группы ([4]). Введем 7 антикоммутирующих матриц Γ_r ($r = 1, 2, \ldots, 7$):

$$\Gamma_{\mu+1} = \gamma_\mu \times E_2 \quad (\mu = 0, 1, 2, 3); \qquad \Gamma_{i+4} = \hat{\tau}_i = i\gamma_5 \times \rho_i \quad (i = 1, 2, 3). \tag{3}$$

Для сопоставления (2) с изотопическими вращениями спинор Ψ перепишем в виде, в котором, согласно Фейнману ([5]), каждая частица задается двухкомпонентным полуспинором

$$\Psi \equiv \frac{1}{2}\begin{vmatrix} (1+i\gamma_5)\psi + (1-i\gamma_5)\psi \\ (1+i\gamma_5)\psi^c - (1-i\gamma_5)\psi^c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_p \\ \psi^c_{n_-} \\ \psi_n \\ -\psi^c_p \end{vmatrix}. \tag{4}$$

Матрицы $\Gamma_{i+4} = \hat{\tau}_i = i\gamma_5 \times \rho_i$ осуществляют в этом случае преобразования* в изотопическом пространстве, причем изотопический двухкомпонентный спинор составляется из протона — антинейтрона (соответственно антипротона — нейтрона). Наиболее быстрым путем построения комбинаций из Ψ, инвариантных относительно преобразований Лоренца и (2), является рассмотрение вращений в 6-мерном пространстве** с базисными матрицами $\Gamma_{\mu+1} = \gamma_\mu \times E_2$ ($\mu = 0, 1, 2, 3$) и $\Gamma_{i+4} = \hat{\tau}_i = i\gamma_5 \times \rho_i$ ($i = 1, 2$), причем произведение указанных шести матриц равно $\Gamma_7 = \hat{\tau}_3 = i\gamma_5 \times \rho_3$. Прежде всего отметим, что спинор Ψ является самосопряженным (вещественным). Действительно, составляя произведение всех вещественных матриц $C = \gamma_2 \times i\rho_2$, легко проверить, что

$$\Psi^c = +C\Psi^* = \Psi. \tag{5}$$

Таким образом, инварианты типа $\Psi^+\mathcal{E}\Omega_m\Psi$, где $\mathcal{E}$ — произведения эрмитовых матриц $\mathcal{E} = i\gamma_0 \times \rho_3$ из числа шести базисных и $\Omega_m = 1$, Γ_r, $\Gamma_7\Gamma_r$, $\Gamma_r\Gamma_p$ и т. д., r, $p = 1, \ldots, 6$, сводятся*** к инвариантам типа $\Psi C\mathcal{E}\Omega_m\Psi$. Далее, в силу антикоммутации вариации $\delta\Psi_\alpha$ с Ψ_β, в уравнения поля будут давать неисчезающий вклад только те инварианты, которые удовлетворяют условию ****

$$(C\mathcal{E}\Omega_m)^{\mathrm{Tr}} = -C\mathcal{E}\Omega_m, \tag{6}$$

так как

$$(C\mathcal{E}\Omega_m)_{\pi\sigma}(\delta\Psi_\pi\Psi_\sigma + \Psi_\pi\delta\Psi_\sigma) = [C\mathcal{E}\Omega_m - (C\mathcal{E}\Omega_m)^{\mathrm{Tr}}]_{\pi\sigma}\delta\Psi_\pi\Psi_\sigma.$$

Условию (6) удовлетворяют $\Omega_m = 1$, Γ_r, $\Gamma_7\Gamma_r$. Ограничимся рассмотрением следующей нелинейной части лагранжиана (g_v имеет размерность фермиевской константы):

$$L_n = g_v[(\Psi^+\mathcal{E}\Gamma_r\Psi)^2 + (\Psi^+\mathcal{E}\Gamma_r\Gamma_7\Psi)^2], \tag{7}$$

---

* Поскольку производится одновременное преобразование $\psi_p\,\psi^c_N$ и $\psi^c_p\psi$, то, вследствие мнимости $\hat{\tau}_i$, имеем $\hat{\tau}_i\hat{\tau}_j = i\gamma_5 \times e_{ijk}\hat{\tau}_k$ и $\hat{\tau}_i$ нельзя просто отождествлять с изотопическими матрицами.

** Инвариантность относительно смешанных вращений вида $\gamma_\mu \times \tau_i = i\gamma_5\gamma_\mu \times \rho_i$ ($i = 1, 2$) эквивалентна инвариантности относительно произведения отражения в обычном смысле и зарядового сопряжения (сильная инверсия).

*** В общем случае в указанном объединенном пространстве можно вводить также и несамосопряженные спиноры.

**** Всегда $(C\mathcal{E}\Omega_m)^{\mathrm{Tr}} = \pm C\mathcal{E}\Omega_m$.

обращающегося в нуль* для Ψ, удовлетворяющих условию (нейтрино):

$$\Psi = \pm \Gamma_7 \Psi. \tag{8}$$

Лагранжиан (7) можно переписать в виде, в котором обращение в нуль для частиц типа (8) является очевидным:

$$L_n = {}^1/_2 g_v [\Psi^+ \gamma_0 \rho_3 \Gamma_r (1 + \Gamma_7) \Psi,\ \Psi^+ \gamma_0 \rho_3 \Gamma_r (1 - \Gamma_7) \Psi]_+, \tag{9}$$

Учитывая, что $(1 \pm i\gamma_5)\gamma_0(1 \pm i\gamma_5) = 0$, $(1 \mp \hat{\tau}_3)(1 \pm \hat{\tau}_3) = 0$, вместо (9) можно написать

$$L_n = {}^1/_2 g_v [\Psi^+ \gamma_0 \rho_3 \gamma_\mu (1 + \hat{\tau}_3) \Psi,\ \Psi^+ \gamma_0 \rho_3 \gamma_\mu (1 - \hat{\tau}_3) \Psi]_+ +$$
$$+ {}^1/_4 g_v [\Psi^+ \gamma_0 \rho_3 (1 - \hat{\tau}_3) \hat{\tau}_i (1 + \hat{\tau}_3) \Psi,\ \Psi^+ \gamma_0 \rho_3 (1 + \hat{\tau}_3) \hat{\tau}_i (1 - \hat{\tau}_3) \Psi]_+, \tag{9a}$$
$$\mu = 0, \ldots, 3, \qquad i = 1, 2, 3.$$

Варьируя (9) по $(1 \mp \hat{\tau}_3)\gamma_0\rho_3\Psi^* = (1 \mp \hat{\tau}_3)\gamma_0\rho_3\gamma_2\hat{\tau}_2\Psi$, получаем уравнения поля:

$$D_0 (1 \pm \hat{\tau}_3) \Psi(x) + {}^1/_2 g_v [\gamma_\mu (1 \pm \hat{\tau}_3) \Psi(x),\ \Psi^+(x) \gamma_0 \rho_3 \gamma_\mu (1 \mp \tau_3) \Psi(x)]_+ +$$
$$+ {}^1/_2 g_v [\hat{\tau}_i (1 \pm \hat{\tau}_3) \Psi(x),\ \Psi^+(x) \gamma_0 \rho_3 (1 + \hat{\tau}_3) \hat{\tau}_i (1 \mp \hat{\tau}_3) \Psi(x)]_+ = 0, \tag{10}$$

где D_0 — обычный оператор Дирака.

Поставим теперь задачу о построении при избранном нелинейном лагранжиане уравнений для причинных функций распространения (гриниановв). Последнюю величину оказывается при этсм удобно определить** следующим образом, не включая матриц $\mathcal{O} = \gamma_0 \times \rho_3$:

$$G^{\pm}_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}(x, x') = i \langle T((1 \pm \hat{\tau}_3)(\Psi_{\hat{\alpha}}(x),\ \Psi^*_{\hat{\beta}}(x')) \rangle_0. \tag{11}$$

Здесь $\hat{\alpha} = \alpha \times \alpha'$; $\hat{\beta} = \beta \times \beta'$; $\beta = 1, 2, 3, 4$; $\alpha', \beta' = 1, 2$. (В тех случаях, когда $\alpha' = \beta'$, мы будем вместо $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ писать просто α, β.) Для решения поставленной задачи о построении уравнений введем добавочно в лагранжиан слагаемые с фиктивными источниками $J^{\pm}(x)$, коммутирующими с Ψ, следующим образом:

$$\Delta L = \frac{1}{2} \sum_{(\pm)} [J^{\pm}_\mu(x) \Psi^+(x) \gamma_0 \rho_3 \gamma_\mu (1 \pm \hat{\tau}_3) \Psi(x) + J^{\pm}_i(x) \Psi^+ \gamma_0 \rho_3 \hat{\tau}_i (1 \pm \hat{\tau}_3) \Psi], \tag{12}$$
$$\mu = 0, \ldots, 3, \quad i = 1, 2, 3.$$

Умножая (10) на $\Psi^*_\beta(x')$ справа и слева и действуя далее обычным образом ([7]), из (10) получаем при $J = 0$ для G^+

$$-i\gamma_0\gamma_\mu \frac{\partial G^+(x, x')}{\partial x^\mu} + g_v \gamma_0 \gamma_\mu \frac{\delta G^+(x, x')}{\delta J^-_\mu(x)} + i g_v \gamma_0 \gamma_\mu G^+(x, x') \operatorname{tr} \gamma_\mu \gamma_0 \rho_3 G^-(x, x) +$$
$$+ g_v \gamma_0 \gamma_5 \rho_i \frac{\delta G^+(x, x')}{\delta J^-_i(x)} + i g_v \gamma_0 \gamma_5 \rho_i G^+(x, x') \operatorname{tr} \rho_i \gamma_5 \gamma_0 \rho_3 G^-(x, x) = \delta(x - x'). \tag{13}$$

При этом мы считаем массу в операторе D_0, по Гейзенбергу, равной нулю ([1]) и операция $T(A(x), B(x'))$ при $x_0 = x'_0$ понимается как полусумма пре-

---

* Комбинация (7) является единственной, кроме указанных условий, требованию инвариантности относительно преобразования Салама — Тушека ([6]), записывающегося во взятых обозначениях в виде $\Psi \to e^{i\alpha\Gamma_7}\Psi$.

** Очевидно, $(G^+\gamma_0)_{\alpha\beta}$ совпадает со стандартным определением протонной причинной функции Грина. Случаи $\alpha' = \beta' = 1$ и $\alpha' = \beta' = 2$ приводят к эквивалентным выражениям (при отсутствии изотопических переходов) в силу зарядовой инвариантности вакуума. Заметим также, что для сохранения инвариантности лагранжиана $J^{\pm}_\mu$ при зарядовом сопряжении должно менять знак.

делов при $x_0 - x_0' \to \pm 0$. Входящие в (13) матрицы $\gamma_0\gamma_\mu$ не содержат, в отличие от $\gamma_0\gamma_5$, переходов от ψ_p к ψ_n. Аналогичное уравнение получается для $G^-(x, x')$. В силу зарядовой симметрии в (13) можно ограничиться случаем $\alpha' = 1$. Введем оператор массы M, учитывая трансляционную инвариантность гриниана:

$$\int M^+(x, x'')\gamma_0 G^+(x'', x')(dx'') = \frac{ig_v}{2\pi^2}\left[\left(\mathrm{tr}\int \gamma_0\rho_3\gamma_\mu G^-(k)\,dk\right)\gamma_0\gamma_\mu + \right.$$
$$\left. + \left(\mathrm{tr}\int \gamma_0\rho_3\gamma_5\rho_i G^-(k)\,dk\right)\gamma_0\gamma_5\right] G^+(x, x') +$$
$$+ g_v\gamma_0\gamma_\mu \frac{\delta G^+(x, x')}{\delta J_\mu^-(x)} + g_v\gamma_0\gamma_5\rho_i \frac{\delta G^+(x, x')}{\delta J_i^-(x)}. \qquad (14)$$

С его помощью (13) переписывается в виде

$$-i\gamma_0\gamma_\mu \frac{\partial G^+(x, x')}{\partial x^\mu} + \int M^+(x, x'')\gamma_0 G^+(x'', x')\,dx'' = \delta(x - x'). \qquad (15)$$

Таким образом, уравнение для причинного гриниана в нелинейном случае при отсутствии внешних полей оказывается эквивалентным уравнению для линейного случая при наличии взаимодействия с бозонным вакуумом «электромагнитного» и «мезонного» вида с полевой и «затравочной» массами, причем последняя задается коэффициентом перед G^+ в первом слагаемом правой части (14) и определяется, в конечном счете, значениями гринианов на световом конусе. Указанные бозонные поля можно связать с источниками $J^\pm$ обычными соотношениями и ввести в лагранжиан. Заметим, что, сохраняя инвариантность только относительно вращений в обычном и изотопическом пространстве по отдельности, можно считать коэффициенты g_v в «электромагнитном» и «мезонном» слагаемых различными и положить, например, $J^- = 0$.

Полученный результат приводит к заключению, доказанному нами ранее [2] в первом приближении теории возмущений, что добавление нелинейных членов в случае свободной частицы сводится к эффективному изменению (или введению) массы. Продолжая указанные рассуждения, можно получить, что в случае двухчастичного гриниана уравнения нелинейной теории внешне будут неотличимы от уравнений линейной теории при наличии бозонного вакуума*. При этом квадрат эффективной константы взаимодействия и масса будут пропорциональны с коэффициентом, содержащим g_v. Существенно также, что бозонные поля можно интерпретировать, согласно предыдущему, в нелинейной теории как результат объединения** «первичных» спиноров в духе «слияния».

Мы выражаем благодарность проф. Б. Гейзенбергу за любезное сообщение о новых интересных результатах нелинейной теории, связанных с применением группы Паули.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Иваненко, Phys. Zs. Sowjetun., **13**, 141 (1938); Suppl. Nuovo Cim., **6**, 349 (1957); Д. Иваненко, А. Соколов, Квантовая теория поля, ч. II, § 3 (1952); W. Heisenberg, Rev. Mod. Phys., **29**, 269 (1957). [2] Д. Иваненко, А. Бродский, ЖЭТФ, **24**, 383 (1953); ДАН, **84**, 683 (1952). [3] Н. Н. Боголюбов, В. В. Медведев, М. К. Поливанов, Научн. докл. высш. школы, № 2 (1958). [4] W. Pauli, Nuovo Cim., **6**, 204 (1957); S. Kahana, D. L. Pursey, Nuovo Cim., **6**, 1469 (1957); G. Lüders, Nuovo Cim., **7**, 171 (1958). [5] R. Feynman, Proc. 7-th Rochester Conference, 1957. [6] A. Salam, Nuovo Cim., **5**, 299 (1957). [7] J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **37**, 452 (1951). [8] Д. Иваненко, И. Миринашвили, ДАН, **106**, 413 (1956).

* Взаимодействие фермиевского типа непосредственно начинает проявляться лишь в четырехчастичном гриниане (ср. [8]).

** Из указанной своеобразной «теоремы эквивалентности» нелинейности и бозевского вакуума следует также возможность переноса в нелинейную теорию ряда результатов квантованной теории взаимодействующих полей и, в частности, результатов теории перенормировок.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИКА

Г. РОТМАН

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В СЛУЧАЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДРАЙВЕСТЕЙНА — ДАВЫДОВА

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 5 III 1958)

При зондировании положительного столба электрических разрядов в неоне и в смеси неона и ртути ([1,2]) в трубке с радиусом 1,2 см при давлении неона около 1 мм рт. ст. и при разрядном токе 2 ма мы заметили, что когда полулогарифмические характеристики смеси, даже при парциальном давлении ртути лишь в $3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., обладали прямолинейным участком, из которого можно было оценить электронную температуру в чистом неоне, полученные характеристики резко отличались от прямой, имея вид близкий к параболе. Известно, что теория движения электронов в газе ([3]) требует, чтобы в газах, для которых эффективное сечение не зависит от скорости электронов, устанавливающееся распределение скоростей, если упругие столкновения играют главную роль, являлось распределением типа Драйвестейна — Давыдова. Ввиду того, что при наших определениях отношение плотности тока к квадрату давления газа j/p^2 приблизительно на 3 порядка меньше, чем при других определениях ([4]), произведенных в неоне, при которых были получены линейные характеристики, мы решили, что, благодаря малости этого отношения, имеют место условия, в которых упомянутая теория применима*. Следующий ниже расчет позволяет проверить, используя в качестве экспериментальных данных точки, полученные при обычном зондировании зондом Ленгмюра, существует ли в плазме распределение скоростей Драйвестейна — Давыдова, а также выяснить возможность определения интересующих нас величин: средней кинетической энергии электронов V_m, потенциала плазмы V_l и числа N носителей заряда в 1 см^3.

Для электронного тока в плазме на плоский или сферический зонд, находящийся при более низком потенциале, чем потенциал плазмы ([7]), если распределение скоростей изотропно, можно написать

$$I = \pi e_0 N S \int\limits_{\sqrt{2e_0V_0/m}}^{\infty} c^3 f(c) \left(1 - \frac{2e_0V_0}{mc^2}\right) dc. \qquad (1)$$

Здесь e_0 — заряд электрона; c — его скорость; N — число электронов в 1 см^3; S — площадь зонда; $V_0 = V_l - V_s$ — разность между потенциалами плазмы и зонда; $f(c)$ — функция распределения скорости электронов. Можно легко доказать ([2]), что такое же соотношение справедливо для цилиндрического зонда.

* В работе Зеелигера и Гирхерта ([5]), произведенной в широкой области j/p^2, полулогарифмические зондовые характеристики, полученные в неоне, были также линейны. Следует, однако, заметить, что при наличии кумулятивных явлений, решающих для установления распределения скоростей электронов ([6]) — законы подобия уже недействительны. Нужно сравнивать плотности тока, превосходящие у цитируемых авторов приблизительно в 25 раз плотности, применявшиеся нами, что и может объяснить несоответствие результатов.

В случае, когда в зондируемом участке имеет место распределение скоростей типа Драйвестейна — Давыдова ([8]), подставляем в (1) вместо функции распределения

$$f(c) = \frac{1{,}94}{4\pi c_p^3} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{c^4}{c_p^4}\right], \tag{2}$$

где c_p — наиболее вероятная скорость. Получаем

$$I = \frac{1{,}94}{2m^2c_p^3} e_0 NS \int_{e_0V_s}^{\infty} W \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{W^2}{W_p^2}\right]\left(1 - \frac{e_0V_0}{W}\right) dW, \tag{3}$$

где W — энергия электронов и W_p — наиболее вероятная энергия. Обозначая

$$x = \frac{W}{\sqrt{2}W_p}; \quad y = \frac{e_0V_0}{\sqrt{2}W_p}; \quad \varphi(y) = \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}}; \quad \Phi(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-y}^{+y} e^{-x^2} dx \tag{4}$$

и интегрируя (3), мы получаем

$$I \sim -\varphi(y) + y[1 - \Phi(y)].$$

При помощи таблиц и графиков разность в правой части может быть представлена в виде функции $\varphi(y')$. Связь между y' и y представлена на рис. 1. Можно видеть, что на большом участке эта связь практически линейна. Поэтому в первом приближении можно положить

$$y' = 0{,}61 + 0{,}958y. \tag{5}$$

Соотношение (5) получено графически из линейного участка кривой зависимости. В этом приближении можно написать

$$I \sim e^{-y'^2},$$

т. е. вид полулогарифмической характеристики при этом типе распределения должен быть весьма близким к параболе. Подставив y' из (5) и y из (4) и учтя, что $V_0 = V_l - V_s$, логарифмируя, получаем

$$\lg I = -\frac{0{,}199}{V_p^2} V_s^2 + \frac{1}{V_p}\left(\frac{0{,}398}{V_p} V_l - 0{,}359\right) V_s + C_0 =$$

$$= C_2 V_s^2 + C_1 V_s + C_0, \tag{6}$$

где V_p — наиболее вероятная энергия электронов в электрон-вольтах.

Определив (например, при помощи метода наименьших квадратов) коэффициенты C_2 и C_1 полученной экспериментальным путем параболы, можно вычислить наиболее вероятную энергию V_p, а также потенциал плазмы V_l. Кроме того, должна существовать точка α, по отношению к которой представление

$$\log I = f[(V_s - \alpha)^2] = f(v_s^2)$$

дает прямую.

Значение α получается путем подстановки в (6)

$$V_s = v_s + \alpha$$

и приравнивания к нулю члена первой степени относительно v_s. Получим

$$\alpha = V_l - 0{,}902V_p.$$

Если линия $\log I = f(v_s^2)$ — прямая, мы имеем доказательство того, что в зондируемой области действительно существует распределение Драйвестейна — Давыдова.

После определения в первом приближении потенциала зондируемого участка, получаем величину V_0, следовательно и y, для каждой точки определения, и можем применить поправки, учитывая кривую зависимости на рис. 1. Проведя вертикаль через соответствующую точку до пересечения с прямой (5) и проведя через точку пересечения прямую, параллельную оси абсцисс, до ее пересечения с истинной кривой зависимости, получаем графически Δy и, соответственно, ΔV_s. Добавив эти поправки к полученным опытным путем значениям V_s, получаем новый ряд значений V_s', при помощи которых вычисляются коэффициенты параболы во втором приближении. Операция повторяется до тех пор, пока достигается желаемая точность в определении пределов, к которым сходятся V_p, V_l и α'

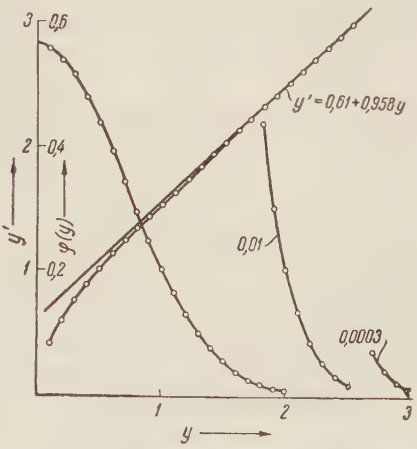


Рис. 1. Ход функций $\varphi(y)$ и $y'(y)$

Как и в максвелловом случае, электронный ток определяется путем экстраполирования ионного тока. Выбор точек, которые должны быть использованы при определении коэффициентов параболы в первом приближении, представляет некоторые трудности, ибо потенциал участка не виден непосредственно на полулогарифмической характеристике. Поэтому иногда необходимы предварительные попытки либо для того, чтобы не включать в расчет значений, полученных при потенциале зонда более положительном, чем потенциал плазмы, либо, чтобы не опустить некоторых точек, находящихся при более низком потенциале, что значительно снизило бы точность.

Когда приближение определения потенциала участка станет удовлетворительным, можно вычислить число носителей на 1 см^3. Действительно, при $V_0 = 0$ из (3) путем интегрирования получим

$$I = \frac{1,94}{8} e_0 N S c_p,$$

откуда из вычисленной наиболее вероятной скорости и из измеренного тока при потенциале участка определяется N.

При применении этого метода к полученным при различных условиях опытным результатам понадобились от 2 до 4 приближений для получения потенциала участка с точностью до 1 в и энергии электронов с ошибкой, не превышающей 3%.

На рис. 2, *А* приведен пример полулогарифмической зондовой характеристики, полученной в положительном столбе неона при давлении 1,31 мм рт. ст. при разрядном токе 1,5 ма. Кривая *В* воспроизводит участок экстраполирования ионного тока, использованный для определения электронного тока. Кривая *С* — это $\log I = f(v_s^2)$ до внесения поправки при помощи рис. 1 (точки *а*) и после внесения поправки (*б*). Ход функции в пределах ошибок опыта линейный. Определенное описанным путем значение наиболее вероятной энергии электронов $V_p = 6,7$ эв.

В целях проверки этого результата мы сравним его со средней кинетической энергией электронов, которая для наших условий работы следует из применения теории Шоттки ([9]). Путь, который мы использовали, совпадает с тем, по которому шли Энгель и Стинбек ([10]), с той разницей, что вместо функции распределения Максвелла применялась функция распределения Драй-

вестейна — Давыдова. Взяв значения различных констант для неона из ([10]) и положив $p = 1{,}31$ мм рт. ст., $R = 1{,}2$ см, мы получили уравнение

$$1{,}84 \cdot 10^2 \frac{1}{V_p^{5/2}} \int_{21{,}5}^{\infty} (V - 21{,}5) V \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{V^2}{V_p^2}\right] dV = 1.$$

Здесь V — энергия электронов; V_p — их наиболее вероятная энергия в электронвольтах. Произведя графическое интегрирование для нескольких значений V_p, мы получили удовлетворяющее уравнению значение $V_p = 6{,}9$ эв.

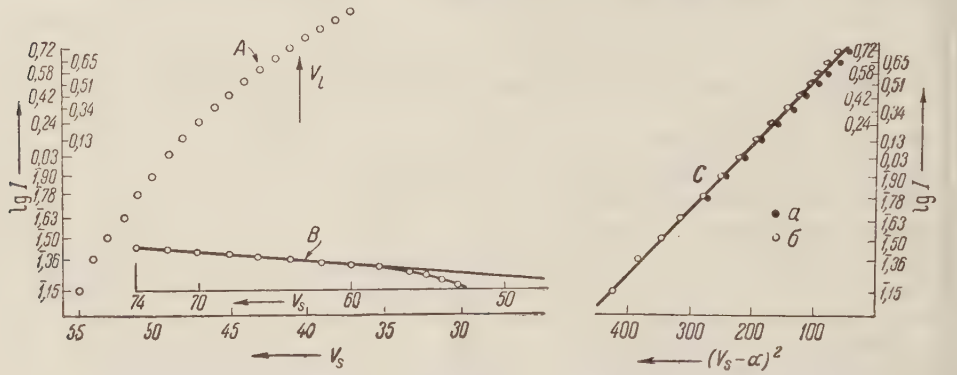


Рис. 2. Зондовая характеристика, полученная в неоне при давлении 1,31 мм рт. ст и при плотности разрядного тока $3{,}34 \cdot 10^{-4}$ а/см². A — полулогарифмическая характеристика электронного тока, B — ионный ток, C — логарифм от электронного тока как функция от $(V_s - \alpha)^2$: $а$ — до внесения поправки, $б$ — после внесения поправки

Если же предположить, что распределение скоростей электронов максвеллово и определить наиболее вероятную энергию из приблизительно линейного участка между 54 и 47 в (относительно анода), то получится $V_p = 3{,}4$ эв. Применяя ту же теорию диффузии в предположении максвеллова распределения, в наших условиях получим уравнение

$$4{,}27 \cdot 10^2 V_p^{1/2} \left(1 + \frac{21{,}5}{2V_p}\right) e^{-21{,}5/V_p} = 1,$$

решение которого $V_p = 2{,}6$ эв.

Весьма хорошее совпадение при первом предположении и неудовлетворительное совпадение при втором является доводом в пользу применения описанного способа обработки полулогарифмической характеристики такого вида.

В заключение выражаю благодарность Р. Григоровичу за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Физико-математический факультет
Бухарестского университета
Бухарест, Румыния

Поступило
16 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Rothman, Studii si cercetarifiz. Acad. RPR, **8**, № 3, 255 (1957). [2] H. Rothman, ibid., **9**, № 1, 53 (1958). [3] B. Davidov, Phys. Zs. Sowjetun., **8**, 59 (1935). [4] Л. Гусева, ЖТФ, **21**, 427 (1951). [5] R. Seeliger, R. Hirchert, Ann. d. Phys., **11**, 817 (1931). [6] G. Francis, Handb. der Phys., **22**, Berlin, 1956, S. 132. [7] В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, **1**, М.—Л., 1952, стр. 262. [8] J. M. Druyvesteyn, Physica, **10**, 69 (1930). [9] W.Schottky, Phys. Zs., **25**, 342 (1924). [10] A. Engel, M. Steenbeck, Elektrische Gasenladungen, **2**, Berlin, 1934, S. 85.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

БИОФИЗИКА

Л. Н. МАРЬИЧ

ИЗМЕНЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО РЕЗЕРВА КРОВИ У ЖИВОТНЫХ ПРИ ОСТРОЙ ЛУЧЕВОЙ БОЛЕЗНИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 3 III 1958)

В связи с развитием и широким использованием в медицине и различных отраслях промышленности проникающей радиации особенно остро стоит вопрос о возможности быстрой и ранней диагностики лучевого поражения.

Ионизирующее излучение вызывает нарушение некоторых ферментативных систем, участвующих в тканевом дыхании ([1-3] и др.). Это дает возможность предположить, что в крови животных в ближайшие же часы после облучения происходит накопление кислых продуктов тканевого обмена, что может сказаться на сдвигах кислотно-щелочного равновесия. Хорошо известно, что всякое, даже незначительное, изменение в этом процессе вызывает резкие нарушения функционального состояния сердечно-сосудистой, дыхательной, выделительной, кроветворной систем, а также общего обмена в целом. Состояние кислотно-щелочного равновесия при лучевой болезни изучено недостаточно.

Целью настоящего исследования является изучение последовательного изменения одного из важнейших показателей кислотно-щелочного равновесия — щелочного резерва крови у животных — при острой лучевой болезни, главным образом в ранней ее стадии.

Исследование проведено на 50 кроликах весом 3—3,5 кг. Шесть кроликов были контрольными и не облучались; остальные подвергались общему однократному облучению, из них 26 — летальной дозой рентгеновых лучей 1300 r, 6 — дозой 1000 r (75% летальности), 6 — дозой 700 r и 6 кроликов дозой 400 r.

Условия облучения были следующими: напряжение 200 кв, сила тока 20 ма, фильтры 0,5 мм Al и 0,5 мм Cu, расстояние от антикатода 60 см, мощность дозы 18 r/мин.

Из 26 кроликов, облученных дозой 1300 r, 3 погибло от шока в первые часы после облучения. Остальные 23 погибли в разные сроки (с 3 по 15 день). Из 6 кроликов, облученных дозой 1000 r, 3 животных погибло на 25—35 день, 3 живы. Кролики, облученные дозой 700 и 400 r, не погибли.

Определение щелочного резерва крови производилось по методу Ван-Сляйка в следующие сроки: за 3 дня до облучения, через 2 часа после облучения, через 24, 48, 72 часа, на 5, 7, 10, 12, 14 день после облучения — до гибели животного. Кроме того, у некоторых кроликов при облучении дозой 1300 r производилось дополнительно упомянутое определение непосредственно после облучения и через 4 часа; при дозах 700 и 400 r у всех кроликов производилось дополнительное определение через 4 часа. Результаты наблюдений представлены на рис. 1.

Исследования показали, что у контрольных и у опытных кроликов до облучения щелочной резерв колебался в пределах 33,6—47 об.% CO_2 (в среднем 38,6 об.%).

У всех кроликов, облученных дозой 1300 r, через 2 часа было отмечено резкое снижение резервной щелочности до 11,7—26,2 об.% CO_2 (в среднем

17,4 об.%), причем непосредственно после облучения, т. е. через 15—30 мин., это снижение было порядка 27,0 об.% CO_2, а через 4 часа оно было приблизительно на таком же уровне, как и через 2 часа. Через 24 часа наблюдалось некоторое повышение щелочного резерва в среднем до 24,5 об.% CO_2. Через 48 час. повышение достигало в среднем 30,0 об.% CO_2. Через 72 часа у части кроликов (преимущественно у погибших на 10—15 день) щелочной резерв приближался к норме, а у двух был даже выше, чем до облучения, но у некоторых (преимущественно у погибших на 7—9 день) оставался пониженным, составляя в среднем 31,3 об.% CO_2. (У 5 кроликов повышения не наблюдалось, и они погибли на 3—5 день после облучения.) На 5 день у кроликов вновь наблюдалось снижение щелочного резерва (в среднем 28,4 об.% CO_2); на 7 день он снизился до 26,8 об.% CO_2. К моменту гибели, на 7—15 дни после облучения, наблюдалось второе резкое снижение щелочного резерва до 11—15,6 об.% CO_2 (в среднем до 14,3 об.%).

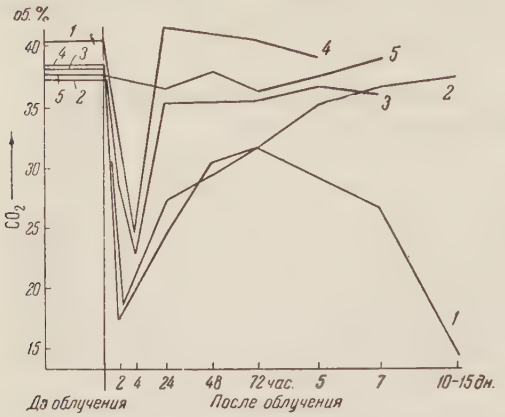


Рис. 1. Изменения щелочного резерва крови у кроликов, облученных рентгеновыми лучами: *1*—1300 г, *2*—1000 г, *3*—700 г, *4*—400 г, 5 — контроль

У 6 кроликов, облученных дозой 1000 г, через 2 часа наблюдалось также резкое снижение резервной щелочности (в среднем 18 об.% CO_2); через 24 часа — некоторое повышение (в среднем до 27,1 об.% CO_2), а через 72 часа щелочной резерв составлял в среднем 31,2 об.% CO_2. В дальнейшем, на 5, 7, 10 и 15 день, щелочной резерв колебался в пределах нормы.

У 6 кроликов, облученных дозой 700 г, и у 6 кроликов, облученных дозой 400 г, также наблюдалось в первые часы снижение щелочного резерва крови; через 2 часа при дозе 700 г — до 28,2 об.% CO_2 и при дозе 400 г — 31,2 об.% CO_2, а через 4 часа 22,8 и 24,3 об.% CO_2, соответственно. Через 24 часа у этих двух групп кроликов наблюдалось повышение до 35,1 и 41,3 об.% CO_2. На 3, 5 и 7 день после облучения резервная щелочность колебалась в пределах нормы, а иногда была выше, чем до облучения.

Обобщая полученные данные, можно отметить, что щелочной резерв крови у животных, подвергнутых облучению летальной и сублетальной дозой рентгеновых лучей, претерпевает ряд своеобразных и закономерных изменений, которые выражаются в резком снижении резервной щелочности уже через 2 часа после воздействия. К 3 дню у большей части животных происходит временное повышение резервной щелочности — она приближается к норме.

В дальнейшем, перед гибелью животных, наблюдается второе, еще более резкое снижение щелочного резерва крови. При облучении в дозах 700 и 400 г снижение щелочного резерва было менее значительным, чем при летальных и сублетальных дозах и было более явно выражено не через 2, а через 4 часа после воздействия.

Изменения резервной щелочности при рентгеновском облучении наблюдались и другими авторами. Отмечалось ([4]), что через час после облучения наблюдается некоторое снижение щелочного резерва по сравнению с начальными данными, а через 24 часа имеется повышение против нормы. Был отмечен также ([5]) ацидоз через час после облучения (но не во всех случаях), который сменялся через 24 часа алкалозом. И. И. Иванов, З. И. Жуланова и Е. Ф. Романцев ([6]) сообщают, что при облучении кроликов рентгеновскими

лучами в дозе 1200 r щелочной резерв снижается в первые же часы после облучения, и особенно резкое снижение его наблюдается в терминальной стадии лучевой болезни.

Несомненно, что ацидоз и снижение резервной щелочности крови в терминальном периоде лучевой болезни возникают вторично, а именно в результате нарушения всех видов обмена: белкового, углеводного, жирового, минерального,— т. е. в результате усиленного распада белков и накопления кислых продуктов тканевого обмена. Это подтверждают И. И. Иванов, З. И. Жуланова и Е. Ф. Романцев ([6]), отмечая, что снижение щелочного резерва в терминальной стадии сопровождается резким возрастанием концентрации ацетоновых тел в крови (β-оксимасляной и ацетуксусной).

И. А. Пигалев ([7]), Б. М. Граевская ([8]), И. В. Федоров ([9]) и др. отмечают резкое увеличение в терминальном периоде лучевой болезни остаточного азота, преобладающей фракцией которого является азот мочевины. Увеличения же ацетоновых тел и продуктов белкового распада в раннем периоде лучевого поражения этими авторами не обнаружено.

Нами у облученных животных одновременно с резервной щелочностью крови определялся азот мочевины. В терминальной стадии лучевой болезни резкое снижение щелочного резерва сопровождалось увеличением мочевины в крови в 5—7 раз по сравнению с нормой. Между тем, резкое снижение резервной щелочности через 2 часа после облучения не сопровождалось заметным увеличением мочевины в крови. Следовательно, уменьшение щелочного резерва крови в этот период не может быть объяснено усиленным распадом тканей и, по-видимому, вызывается другими, еще не вполне выясненными причинами.

Снижение щелочного резерва крови наблюдалось в ранней стадии травматического шока ([10,11]) и объяснялось нарушением нервно-эндокринной регуляции.

Можно считать, что снижение резервной щелочности крови в первые же часы после рентгеновского облучения также является результатом нарушения нервно-эндокринной регуляции и изменения ферментативных и окислительно-восстановительных процессов.

В более поздние сроки (2—4 день) при летальных и сублетальных дозах, несмотря на усиленный распад тканей и изменения всех видов обмена, регуляция кислотно-щелочного равновесия частично восстанавливается, и щелочной резерв временно повышается.

В дальнейшем, когда наступают дегенеративные изменения тканей, выведение большого количества кислых продуктов тканевого обмена оказывается недостаточным, и животные погибают при явлениях резкого ацидоза.

Снижение щелочного резерва крови в раннем периоде можно рассматривать как явление, характерное для тяжелых форм лучевого поражения. В более легких случаях лучевой болезни упомянутое снижение также имеется, хотя выражено в менее резкой форме. Поэтому определение щелочного резерва крови представляет несомненный клинический интерес и может быть использовано для ранней диагностики острых лучевых поражений. По показаниям резервной щелочности можно в дальнейшем судить и о прогнозе лучевой болезни.

Выводы. 1. Щелочной резерв крови при общем облучении кроликов летальными и сублетальными дозами рентгеновых лучей претерпевает своеобразные изменения, которые характеризуются резким двукратным снижением его — через 2 часа после воздействия и затем перед гибелью животных.

2. При облучении дозами 700 и 400 r снижение щелочного резерва также имеется, но оно более явно выражено не через 2, а через 4 часа после воздействия.

3. Снижение резервной щелочности в ранний период лучевой болезни следует объяснить нарушением нервно-эндокринной регуляции и изменением ферментативных и окислительно-восстановительных процессов.

4. Определение щелочного резерва крови может быть использовано в клинических целях для ранней диагностики лучевых поражений.

Центральный научно-исследовательский
рентгено-радиологический институт
г. Ленинград

Поступило
26 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Е. Манойлов, Сборн. Вопросы радиобиологии, **1**, 1957, стр. 20. [2] Л. В. Мытарева, Мед. радиол., I, 35 (1956). [3] Z. Bacq, P. Alexander, Principes de Radiobiologie, Paris, 1955. [4] C. Kroetz, Strahlentherapie, **18**, 545 (1924). [5] A. Lacassagne, J. Loiselour, C. R. Soc. Biol., **113**, 1374 (1933). [6] И. И. Иванов, З. И. Жуланова, Е. Ф. Романцев, Бюлл. радиац. мед., **1**, 35 (1954). [7] И. А. Пигалев, Сборн. Биологическое действие излучений и клиника лучевой болезни, 1954, стр. 76. [8] Б. М. Граевская, Вестн. рентгенол. и радиол., **5**, 9 (1953). [9] И. В. Федоров, Тез. секц. докл. Всесоюзн. конфер. по медицинской радиологии, секц. эксп. радиологии, 1956, стр. 118. [10] А. Л. Петров, Автореферат диссертации, Л., 1953. [11] Т. С. Петкун, Сборн. тр. Воен.-мед. акад. им. С. М. Кирова, **36**, 160 (1946).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. КАСАТОЧКИН и А. Т. КАВЕРОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 25 II 1958)

Углерод характеризуется многообразием свойств, связанным с особенностями его атомно-молекулярной структуры и валентным состоянием атомов. Различные его структурные формы «аморфный углерод», графит и алмаз, как известно, резко отличаются по своим электрическим свойствам. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования термоэлектродвижущей силы, электрического сопротивления и структуры переходных форм от «аморфного углерода» до графита, образующихся при высокотемпературной обработке различных исходных углеродистых веществ.

В предельно графитированном углероде атомы организованы в плоские слои с тригональным расположением соседей. Параллельное и правильное азимутальное расположение углеродных слоев обеспечивает трехмерную упорядоченность атомов в пространственной кристаллической решетке графита. При невысокой степени графитации, а также для «аморфного углерода», когда частично или полностью нарушена правильность азимутального расположения параллельных слоев, осуществляется прочная связь между слоями соседних «кристаллитов» посредством боковых цепочек углерода, что обусловливает высокополимерную природу вещества ([1–3]).

Для нефтяных коксов, спекающихся ископаемых углей и ряда других углеродистых веществ наблюдается гомогенный переход «аморфного углерода» в графит при температурах 2000—2600°. Сущность этого процесса состоит в последовательной азимутальной ориентации параллельных слоев, освобождаемых при термической деструкции боковых цепей углерода. Гомогенная графитация протекает по типу ориентационных процессов в полимерах без фазовых превращений ([4]).

Азимутальная упорядоченность слоев сопровождается уменьшением межслоевого расстояния (d_{002}) от $d_{\text{макс}} = 3{,}425$ Å в начальной стадии графитации до $d_{\text{мин}} = 3{,}356$ Å для предельно графитированного углерода.

Величина относительного уменьшения межслоевого расстояния

$$\gamma = \frac{d_{\text{макс}} - d_{002}}{d_{\text{макс}} - d_{\text{мин}}},$$

изменяющаяся от 0 до 1, может служить структурным показателем степени гомогенной графитации. Она характеризует трехмерную упорядоченность атомов в переходных формах углерода ([3]) и не описывает процесса в предкристаллизационной стадии (где $\gamma < 0$). Сажа относится к таким углеродистым веществам, которые предельно графитируются лишь гетерогенно через парогазовую фазу при температурах выше 3000°.

Образцы для исследования были получены изотермической прокалкой порошков нефтяных коксов (пиролизного и крекингового) и саж (канальной и термической) в токе азота при разных выдержках в печи и разных

температурах до 3200°. Термоэлектродвижущая сила измерялась в специальном приборе относительно меди при постоянной разности температур $\Delta T = 20°$. Электросопротивление порошков определялось под давлением 40 кГ/см².

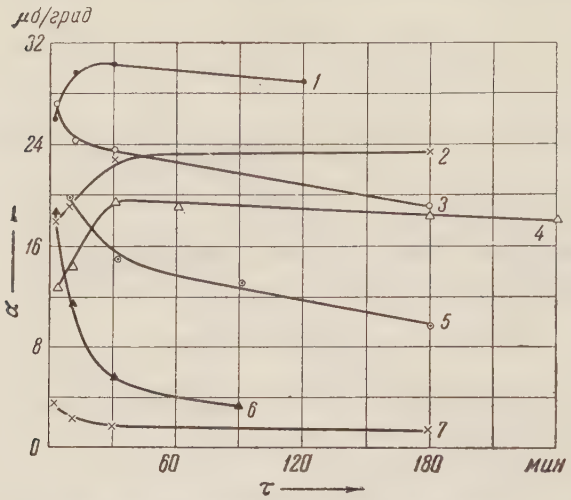


Рис. 1. Изотермы термоэлектродвижущей силы α канальной сажи, обработанных: *1* — при 3000°, *2* — при 2500°; термической сажи: *3*—при 2500°; пиролизного кокса: *4* — при 2000°, *5* — при 2150°, *6* — при 2420° и *7* — при 2800°

Рентгенографическое определение межслоевого расстояния производилось из измерений положения интерференционной линии (002) на снимках, полученных в камерах радиусом 70 мм на фильтрованном излучении меди с подмешиванием к образцам порошка молибдена в качестве эталона. На рис. 1 приводятся изотермы изменения коэффициента термоэлектродвижущей силы α, на рис. 2—удельного электросопротивления ρ для порошков нефтяного кокса и саж в зависимости от времени изотермической выдержки в печи. На рис. 3 даются те же величины в зависимости от температуры при постоянном времени выдержки τ. Аналогичная зависимость $\alpha(t)$ для нефтяного кокса с максимумом вблизи 2100° была получена ранее (⁵,⁶). Положительный знак α свидетельствует о полупроводниковых свойствах и дырочном механизме проводимости изученных образцов саж по всему интервалу температур обработки и для нефтяного кокса с температурой обработки в интервале 1600 — 2800° (рис. 3).

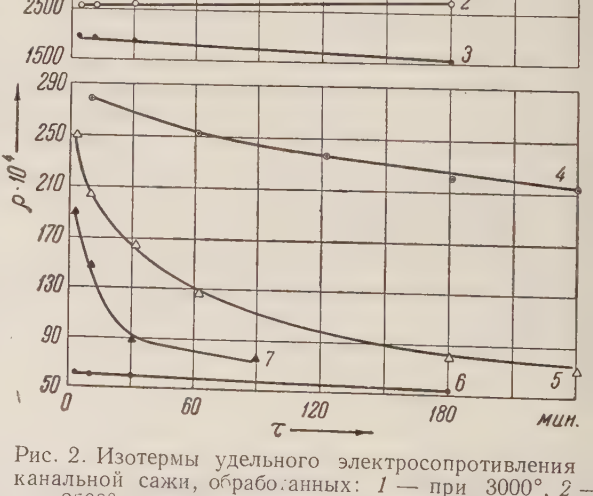


Рис. 2. Изотермы удельного электросопротивления канальной сажи, обработанных: *1* — при 3000°, *2* — при 2500°; термической сажи: *3* — при 2500°; пиролизного кокса: *4* — при 2000°, *5* — при 2300°, *6* — при 2800°, *7* — при 2420°

В процессе гомогенной графитации нефтяного кокса, при $t > 2000°$, α и ρ уменьшаются в прямой зависимости от межслоевого расстояния d_{002} (рис. 4). Для канальной сажи, не графитирующейся в изученном интервале температур, наблюдается обратная картина возрастания α и ρ в зависимости от t и τ. В предкристаллизационном периоде прокалки нефтяного кокса (до 2000°) также наблюдается возрастание α. Особенности изменения коэффициента термоэлектродвижущей силы приводят к значительному различию в его величинах между «аморфным углеродом» и графитом и могут быть использованы при измерении высоких температур (до 3000°) термопарой, изготовленной из чистого углерода в раз-

личных его формах. Промежуточное положение термической сажи связано со способностью ее к неполной гомогенной графитации, протекающей с

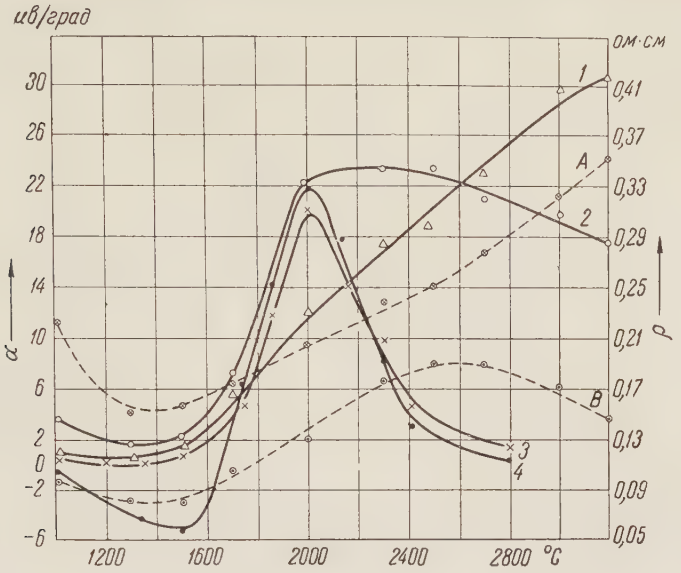


Рис. 3. Зависимость α от температуры обработки для канальной сажи (*1*) термической (*2*) при $\tau = 10$ мин., пиролизного кокса (*3*) и крекингового (*4*) при $\tau = 30$ мин. *А*, *Б* — зависимость удельного электросопротивления канальной сажи (*А*) и термической (*Б*) от температуры термообработки

заметной скоростью при $t > 2300°$ (табл. 1, рис. 3). Для канальной сажи также отмечается начало гомогенной графитации при $t \geqslant 3000°$, которая, однако, перекрывается параллельно протекающей гетерогенной графитацией.

Коэффициент термоэлектродвижущей силы α (мв/град.) и удельная электропроводность σ ($ом^{-1} \cdot см^{-1}$) «аморфного углерода» (канальной сажи) находятся в следующей зависимости, характерной для предкристаллизационной стадии:

$$\alpha = a - b \lg \sigma, \qquad (1)$$

где $a = 64{,}3$ и $b = 76{,}5$.

Связь между α и b на стадии гомогенной графитации описывается уравнением $\alpha = A/\sigma - B$, где $A = 864{,}8$ и $B = 1{,}42$.

В углеродных слоях графита реализуется валентное состояние атомов, отвечающее тригональной форме углерода с валентными электронами, локализованными в σ-связях с тремя соседями и четвертым валентным электроном, входящим в систему сопряженных π-связей, подвижностью которых определяется электронная проводимость слоя.

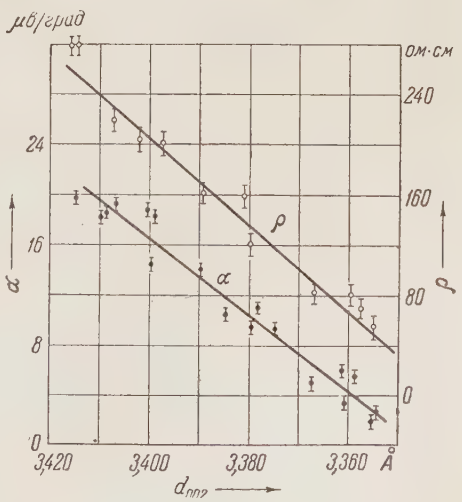


Рис. 4. Зависимость α и ρ нефтяного кокса от межслоевого расстояния d_{002} в процессе гомогенной графитации углерода 2000—2800°

Как показали исследования монокристалла графита ([7]), углеродный

Таблица 1

Температура термообработки, °С	Время выдержки, мин.	d_{002}, Å			γ		
		термическая сажа	канальная сажа	нефтяной кокс	термическая сажа	канальная сажа	нефтяной кокс
1700	10	3,442	3,466	3,425	<0	<0	0
2000	10	3,422	3,446	3,418	0,04	<0	0,10
2300	10	3,387	3,438	3,399	0,55	<0	0,38
2420	10	—	—	3,379	—	—	0,67
2420	30	—	—	3,368	—	—	0,83
2500	1	3,414	3,435	—	0,14	<0	—
2500	10	3,380	3,437	—	0,65	<0	—
2500	30	3,372	3,412	—	0,77	<0,19	—
2500	180	3,374	—	3,356	0,74	—	1,0
2700	10	3,372	3,434	3,356	0,77	<0	—
3000	1	3,375	3,436	—	0,73	<0	—
3000	10	3,372	3,419	—	0,77	0,09	—
3000	30	3,371	3,415	—	0,78	0,14	—
3000	120	3,372	3,416	—	0,77	0,14	—
3200	38	3,372	3,393	—	0,77	0,46	—

слой представляет собой двухмерный металл с незаполненной зоной, электроны которой обладают эффективной массой, равной массе свободного электрона. В направлении, перпендикулярном слоям, монокристалл графита — полупроводник с запретной полосой уровней и высоким значением эффективной массы. Боковые углеродные цепочки в аморфном и графитированном углероде, благодаря сопряжению π-связей в линейной форме углерода, также должны обладать свойством электронной проводимости. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что переходные формы углерода характеризуются смешанной электронной и дырочной проводимостью, соотношение которых изменяется в процессе термической обработки.

Ход изменения α в предкристаллизационной стадии может быть объяснен протеканием при термической обработке образцов следующих двух процессов: 1) роста углеродных слоев и 2) деструкции боковых цепочек углерода. За счет первого из них усиливаются металлические свойства и электронная проводимость ([8]) и за счет второго — полупроводниковые свойства и дырочная проводимость. Роль акцепторов электронов при образовании дырок могут играть периферийные атомы углерода в слое, а также связанные с ними атомы кислорода. Значительный подъем кривой в области положительных α, до 2000° для нефтяных коксов и до 3200° в случае саж, следует объяснить большой степенью деструкции атомных цепочек углерода, которые соединяют углеродные слои и играют роль молекулярных шунтов электронной проводимости. Это подтверждается подъемом кривой $\rho(t)$ для канальной сажи вплоть до 3200°. Процесс деструкции боковых углеродных цепочек в нефтяных коксах сопряжен с гомогенной графитацией, благодаря чему накладываются эффекты возрастания доли электронной проводимости, вызванные сближением атомных углеродных слоев. В связи с этим изменяется направление кривой $\alpha(t)$.

Подтверждением этому служит наблюдаемое при гомогенной графитации падение электросопротивления $\rho(\tau)$ за счет сближения слоев.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
19 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., **209**, № 1097, 196 (1951). [2] В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1401 (1953) [3] В. И. Касаточкин, А. Т. Каверов, ДАН, **117**, № 5, 837 (1957). [4] В. А. Каргин, Г Л. Слонимский, Усп. хим., **24**, в. 7, 785 (1955). [5] E. E. Loebner, Phys. Rev., **84**, 153 (1951). [6] Н. Ф. Кунин, С. В. Шулепов, ДАН, **104**, № 3, 401 (1955). [7] P. R. Wallace, Phys. Rev., **71**, 622 (1947). [8] I. Schayer, D. W. van Krevelen, Fuel, **34**, 213 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ и А. Л. РОЙТБУРД

НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АУСТЕНИТА ВБЛИЗИ ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ КРИСТАЛЛА МАРТЕНСИТА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 13 III 1958)

Для выяснения особенностей механизма мартенситного превращения, а также влияния на него внешних нагрузок представляет существенный интерес исследование деформации аустенитной матрицы при образовании в ней кристалла мартенсита. Имеющиеся в этом направлении теоретические работы ограничиваются приближенной оценкой общей энергии упругих деформаций, возникающих при превращении, оставляя открытым вопрос о характере и распределении этих деформаций ([1–3]). В настоящей работе дается более детальный анализ напряженного состояния аустенита при образовании в нем кристалла мартенсита при условии сохранения когерентности фаз.

Когерентность растущего кристалла с окружающей исходной матрицей, т. е. наличие непрерывной закономерной связи соответствующих атомных плоскостей обеих фаз, предполагает, что возникающие при росте новой фазы деформации являются обратимыми, или упругими ([4]). Экспериментально это соображение подтверждается при изучении термоупругих мартенситных кристаллов ([5]). При решении поставленной задачи методами теории упругости, как обычно ([6]), принимается, что структурные составляющие металлов и сплавов можно рассматривать как макроскопические объекты, к описанию которых применимы уравнения механики сплошных сред. Анизотропией среды при расчете принебрегается. Поскольку теоретическое рассмотрение не претендует на получение точных количественных результатов, указанные допущения могут быть приняты.

Для анализа напряженного состояния аустенита, помимо его упругих свойств, необходимо знание размеров и формы мартенситных кристаллов, а также характера сопряжения кристаллических решеток на поверхности раздела фаз. Как показывают многочисленные металлографические исследования, например ([7]), в большинстве случаев мартенситные кристаллы имеют форму пластин с заостренными краями, которые в плоскости шлифа видны в виде игл или реек. Примем, что мартенситный кристалл имеет форму прямого эллиптического цилиндра, причем реальному случаю соответствует малое отношение малой полуоси эллипса b к большой a (рис. 1). По-видимому, такая модель мартенситного кристалла наилучшим образом соответствует механизму превращения. Формально коллективное перемещение атомов в ходе мартенситного превращения, приводящее к перестройке кристаллической решетки, в первом приближении можно рассматривать как направленный однородный сдвиг, благодаря которому атомные плоскости мартенсита оказываются повернутыми относительно сходственных плоскостей аустенита на некоторый угол φ (рис. 2). При такой перестройке решетки смещения атомов на границе раздела фаз направлены параллельно средней плоскости мартенситного кристалла (xz на рис. 1), а по величине пропорциональны расстоянию от нее. Подобная схема смещений в исходной фазе анализируется в работах ([1,3]).

Таким образом, для определения напряженного состояния аустенита необходимо решить так называемую вторую краевую задачу теории упру-

гости: найти деформации и напряжения внутри некоторой упругой области (в данном случае это область, лежащая вне мартенситного кристалла), если заданы смещения на ее границе. Выбранная модель позволяет рассматривать задачу как плоскую, т. е. для ее решения достаточно исследовать напряженное состояние в какой-либо из плоскостей поперечного сечения кристалла. Следовательно, необходимо найти напряженное состояние в любой точке на плоскости вне некоторого эллиптического контура Г, если на контуре заданы компоненты смещения

$$u = ky, \quad v = 0, \tag{1}$$

где u — смещение вдоль оси x; v — вдоль оси y; k — коэффициент пропорциональности, равный $\operatorname{tg}\varphi$.

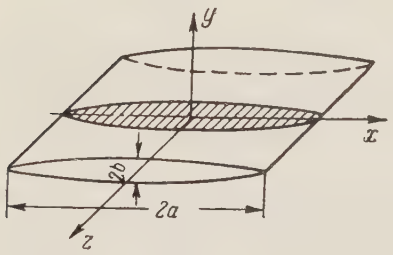


Рис. 1

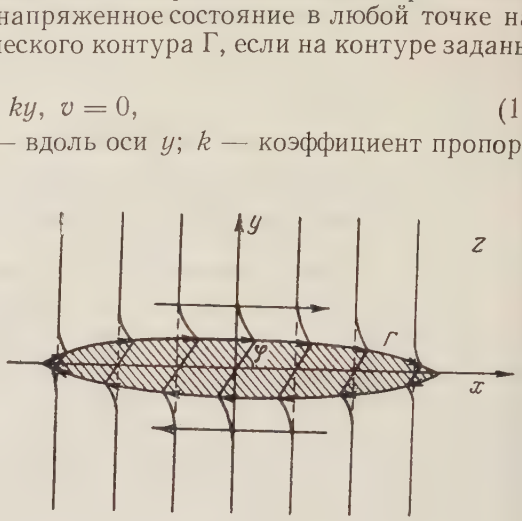


Рис. 2

При решении этой задачи воспользуемся методами теории функций комплексного переменного ([8]). В комплексных обозначениях краевое условие (1) можно записать так:

$$u + iv|_{\Gamma} = ki\frac{\bar{z} - z}{2}, \tag{2}$$

где $z = x + iy$, $\bar{z} = x - iy$.

Используя конформное отображение внешности эллипса плоскости комплексного переменного z на внешность единичного круга плоскости ξ с помощью отображающей формулы:

$$z = R\left(\xi + \frac{m}{\xi}\right), \tag{3}$$

получим, согласно общим методам, разработанным в ([8]):

$$\begin{aligned} X_x + Y_y &= \frac{2\mu k(1-m)}{\varkappa} i\left(\frac{1}{\bar{\xi}^2 - m} - \frac{1}{\xi^2 - m}\right), \\ Y_y - X_x + 2iX_y &= 2\mu k(1-m) i\left[\frac{2\xi^3\left(\bar{\xi} + \frac{m}{\bar{\xi}}\right) - 2\xi^2(1 + m\xi^2)}{\varkappa(\xi^2 - m)^3} + \right. \\ &\left. + \frac{m\xi^2 - 1}{\varkappa(\xi^2 - m)^2} + \frac{1}{\xi^2 - m}\right], \\ u + iv &= \frac{Rk(1-m)}{2} i\left[\frac{1}{\xi} - \frac{1}{\bar{\xi}} - \frac{\left(\xi + \frac{m}{\xi}\right) - \left(\frac{1}{\bar{\xi}} + m\bar{\xi}\right)}{\varkappa(\bar{\xi}^2 - m)}\right]. \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь X_x, Y_y — нормальные и X_y — касательное напряжения; $\bar{\xi}$ — сопряженное ξ; μ — модуль сдвига; $\varkappa = 4 - 3\nu$, где ν — коэффициент Пуассона; $R = \frac{a+b}{2}$; $m = \frac{a-b}{a+b}$. При $m = 0$ эллипс вырождается в круг, при $m = 1$ в щель длиной $4R$.

Уравнения (4) определяют компоненты напряжений и деформаций во всех точках исследуемой области, если перейти от ξ к z по формуле, обратной (3).

Представленные на рис. 3 эпюры напряжений на контуре для равновеликих эллипсов различной формы ($m = 0;\ 0{,}5;\ 0{,}9$, что соответствует отношению осей $b/a = 1:1;\ 1:3;\ 1:19$) показывают, что с уменьшением b/a напряжения уменьшаются по абсолютной величине и локализуются на

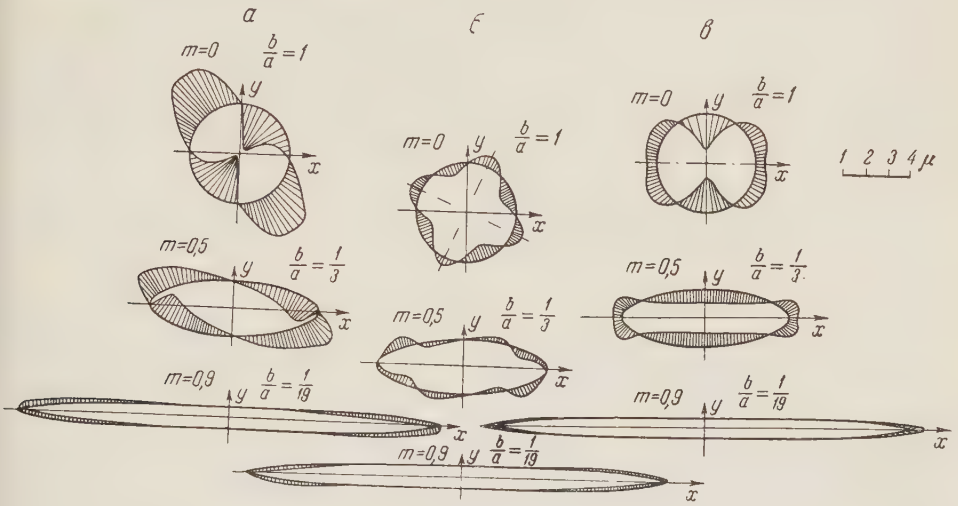


Рис. 3. Эпюры нормальных напряжений: $а - X_x$, $б - Y_y$, $в - X_y$

концах эллипса. Из формулы (4) видно, что нормальные напряжения вдоль координатных осей отсутствуют. На концах большой оси эллипса ($z = \pm a = \pm R(1+m)$, $\xi = \pm 1$) $X_y = \mu k\left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right)$ вне зависимости от величины и формы кристалла. Модуль сдвига μ связан с модулем Юнга E известным соотношением $\mu = E/2(1+\nu)$, откуда, принимая* $k = 1/3$, $\nu \approx 0{,}3$, получаем, что на кромке кристалла касательные напряжения $X_y \approx 0{,}06E$, что, по-видимому, несколько меньше значения теоретического предела прочности (обычно принимаемого равным $0{,}1\,E$).

На концах малой оси эллипса ($z = \pm ib = \pm iR(1-m)$, $\xi = \pm i$)

$$X_y = -\frac{\varkappa+1}{\varkappa}\mu k\frac{1-m}{1+m} = -\frac{\varkappa+1}{\varkappa}\mu k\frac{b}{a},$$

т. е. величина касательных напряжений в этих точках уменьшается с уменьшением отношения b/a. Для круга ($m = 0$, $b/a = 1$) X_y максимально и равно $\sim 0{,}2\,E$. Можно предположить, что такие напряжения превосходят предел теоретической прочности. Таким образом, существование когерентности кристалла с окружающим аустенитом в том случае, если отношение b/a не очень мало, вряд ли возможно.

Определим упругую энергию деформирования аустенитной матрицы:

$$U = \frac{1}{2}\oint_{\Gamma}(X_n u + Y_n v)\,d\Gamma = \frac{\pi\mu R^2k^2(1-m)}{2}\left(\frac{1}{\varkappa}+1\right) = \frac{\pi\mu b^2k^2}{2}\left(\frac{1}{\varkappa}+1\right), \qquad (5)$$

* Значение k для железо-никелевых сплавов взято по данным [9]. При определении k из анализа кристаллогеометрических соотношений между аустенитом и мартенситом предполагается, что искажения в мартенситном кристалле пренебрежимо малы. Определение допускаемой при таком рассмотрении погрешности требует специального исследования.

где X_n и Y_n — компоненты напряжения, действующего на элемент длины эллиптического контура $d\Gamma$ с нормалью n. Упругая энергия, приходящаяся на единицу объема мартенсита, будет:

$$U_0 = \frac{U}{\pi ab} = \frac{\mu k^2}{2}\left(\frac{1}{\varkappa} + 1\right)\frac{b}{a},$$

т. е. при уменьшении отношения b/a затраты энергии на упругую деформацию аустенитной матрицы уменьшаются.

Таким образом, в настоящей работе на основе предположения, что мартенситный кристалл имеет форму эллиптического цилиндра, рассчитываются напряжения, деформации и упругая энергия в аустенитной матрице при образовании в ней мартенсита. Полученные результаты могут быть применены к анализу роста мартенситного кристалла.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
28 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. C. Fisher, J. H. Hollomon, D. Turnbulls, J. Metals, 185, 691 (1949). [2] C. Crussard C. R., **237**, 25, 1709 (1953). [3] H. Knapp, U. Dehlinger, Acta Met., **4**, 3, 289 (1956). [4] Г. В. Курдюмов, Пробл. металловед. и физ. мет., в. 3 (1953). [5] Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, ДАН, **66**, 211 (1949). [6] F. R. N. Nabarro, Proc. Roy. Soc., **175**, 263, 519 (1940). [7] А. П. Гуляев, Е. В. Петунина, Металлографическое исследование превращения аустенита в мартенсит, 1952. [8] Н. И. Мусхелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости. Изд. АН СССР, 1949. [9] Z. Nishiyami, Sci. Rep. Tokyo Imp. Univ., **23**, 637 (1934).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПАЛАТНИК и Б. Т. БОЙКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОВТОРНОГО РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Al — Cu

(Представлено академиком С. А. Векшинским 25 III 1958)

Известно явление «памяти» при повторной кристаллизации из жидкости, подробно изученное В. И. Даниловым и др. (1). Аналогичное явление было обнаружено В. И. Архаровым при повторной перекристаллизации стали в твердом состоянии в виде «внутризеренной текстуры», при которой возникает ориентационная зависимость между ферритом и аустенитом (2).

Естественно предположить возможность подобного явления «памяти» и при процессах повторного распада твердого раствора. В связи с этим в настоящей работе было предпринято электронографическое и электронно-микроскопическое исследование повторных процессов растворения θ-фазы и выделения ее из α-твердого раствора в тонких пленках сплава Al — Cu толщиной ~ 300 Å.

Препарирование и расчет состава сплава Al — Cu проводились по методу С. А. Векшинского (3). Оба компонента одновременно испарялись и конденсировались на холодный коллектор. Нагрев образцов осуществлялся непосредственно в печи электронографа (с большой тепловой инерцией (4)), что позволяло непрерывно наблюдать за структурными изменениями одного и того же участка сплава Al — Cu при разных температурах.

Сплав Al — Cu, содержащий ~11% Cu, в исходном состоянии представлял собой закаленный пересыщенный (однофазный) α-твердый раствор (рис. 1 *а*). Заметим, что в тонких пленках сплава Al — Cu пересыщение α-твердого раствора может быть и выше (до ~ 25%).

Нагрев закаленного сплава до температур 50—300° приводит к распаду гомогенного α-твердого раствора с выделением мелкодисперсной θ-фазы. Размер частиц θ-фазы ~ 10^2 Å. Увеличение длительности нагрева при указанных температурах существенно не изменяет размеров частиц θ-фазы, что указывает на устойчивость коллоидного равновесия (5) в двухфазной системе: θ-фаза + α-твердый раствор.

Заметный процесс коалесценции частиц θ-фазы наступает при более высоких температурах ~400° (при выдержке ~1 часа), а в случае непрерывного нагрева со скоростью 10—15°/мин — при ~460—470°. На указанных электронограммах дифракционные кольца α-фазы практически не изменяются, в то время как кольца θ-фазы становятся точечными (рис. 1 *б*), что указывает на увеличение размера частиц θ-фазы до ~10^3 Å. Такая оценка находится в согласии с электронной микрофотографией этого же образца (рис. 2 *а*). После процесса коалесценции не обнаруживается какой-либо преимущественной ориентировки частиц θ-фазы.

Нагрев сплава Al — Cu до температуры 480° приводит к полному растворению в α-твердом растворе коалесцировавших частиц θ-фазы (рис. 1 *в*). После охлаждения до температуры 440° θ-фаза снова выделяется из α-твердого раствора. При этом дифракционная картина (рис. 1 *г*) производит впечатление, что θ-фаза состоит из двух-трех слегка разориентированных монокристаллов. Однако такое заключение ошибочно: на электронной микрофотографии того же образца на фоне α-твердого раствора видно множество темных включений, несомненно, представляющих изолированные между собой частицы θ-фазы в форме дисков размером ~1—3·10^3 Å и толщиной ~3·10^2 Å (равной толщине пленки сплава). Из электронограммы

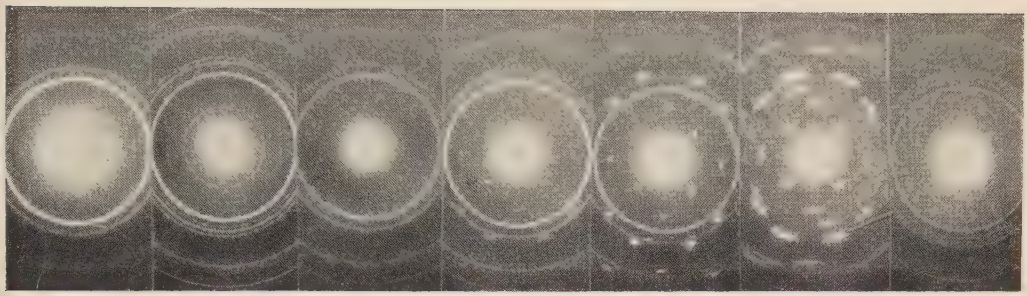
(рис. 1 *г*) следует, что указанные дискообразные кристаллы θ-фазы ориентированы плоскостью (100) параллельно поверхности пленки сплава. Таким образом «квазимонокристальные» рефлексы на электронограммах (рис. 1 *г*, *д*) обусловлены не монокристальностью θ-фазы, а наличием весьма четкой ограниченной текстуры вкрапленных в пленку кристалликов θ-фазы

При повторных процессах нагрева до 480° и охлаждения сплава снова происходит растворение θ-фазы и последующий распад α-твердого раствора. При этом электронномикроскопическая и дифракционная картина (ср. рис. 1 *г* и рис. 1 *д*) полностью повторяется. Заметим только, что при повторном растворении при 480° и выделении частиц θ-фазы уменьшается требуемая величина переохлаждения сплава на 10—40° и сокращается период предвыделения. Так, после первого цикла нагрева и охлаждения распад пересыщенного α-твердого раствора визуально наблюдается при 440° через 2,5 мин. (рис. 1 *г*), после второго цикла — при 460° через 1 мин. (рис. 1 *д*), а после третьего цикла — при 470° через 30 сек.

Наблюдавшееся нами явление «памяти» (в отношении дисперсности и ориентировки θ-фазы) при повторном растворении θ-фазы и выделении ее из α-твердого раствора заметно ослабевает в результате некоторого перегрева сплава Al — Cu выше температуры 480°. Например, перегрев на 20—30° приводит к частичной потере правильной ориентировки и к увеличению количества и степени дисперсности частиц θ-фазы при последующем ее выделении в процессе охлаждения. При этом резкие и отчетливые рефлексы (рис. 1 *д*) размываются в дуги (рис. 1 *е*). Более значительный перегрев (на 50—60°) и дальнейшее охлаждение приводят к практически полному исчезновению текстуры θ-фазы (рис. 1 *ж*). Наряду с этим снова увеличивается требуемая величина переохлаждения и удлиняется период предвыделения — частицы θ-фазы выделяются при температуре $\sim$ 400°. Таким образом, при указанном перегреве дисперсность частиц θ-фазы и их ориентировка (беспорядочная) такие же, как и в исходном образце сплава после закалки и «старения» при температурах 50—300°. Частицы же самого α-твердого раствора заметно укрупняются лишь при повторных нагревах образцов до 480° (см. рис. 1*д*).

Описанные выше экспериментальные данные можно объяснить следующим образом.

1. При конденсации тонкой пленки сплава Al — Cu образуется мелкодисперсный (размер частиц $\sim 10^2$ Å), сильно пересыщенный гомогенный α-твердый раствор, весьма склонный к распаду. При нагревании такого закаленного сплава до температуры $\sim$50—300° внутри монокристалликов α-твердого раствора выделяются мелкодисперсные частицы θ-фазы, правильно ориентированные по отношению к кристаллам матрицы ([6]). Таким образом, высокая степень дисперсности и беспорядочная ориентировка частиц θ-фазы обусловлены дисперсностью и ориентировкой кристалликов матрицы и малой скоростью диффузии при температурах ниже $\sim$300° (распад пересыщенного α-твердого раствора происходит «микродиффузионным» путем). Значительные диффузионные процессы, приводящие к коалесценции выделившихся из пересыщенного α-твердого раствора Al — Cu мелкодисперсных частиц θ-фазы, возникают при довольно высоких температурах, лежащих в интервале $\sim$400—470°. Коалесценция кристалликов θ-фазы происходит путем растворения одних и роста других частиц, ориентация которых остается прежней (беспорядочной). Коалесценция осуществляется исключительно за счет диффузии атомов меди к крупным частицам θ-фазы через α-твердый раствор, в котором процессы рекристаллизации практически еще не возникают вплоть до сравнительно высоких температур ($\sim$470°) вследствие малой скорости самодиффузии атомов Al. В результате коалесцировавшие до размеров $\sim 1 - 3 \cdot 10^3$ Å (рис. 2*а*) кристаллы θ-фазы перерастают частицы α-твердого раствора и полностью от него обособливаются, приобретая дискообразную форму (рост в третьем измерении ограничивается малой толщиной пленки сплава $\sim 3 \cdot 10^2$ Å). Такие «крупнодисперсные» беспоря-



а *б* *в* *г* *д* *е* *ж*

Рис. 1. Электронограммы сплава Al — Cu: *а* — исходный (закаленный) образец; *б* — после нагрева до 470° и последующего охлаждения; *в* — при температуре растворения θ-фазы (480°); *г* — после предварительного нагрева до 480° и охлаждения до 440°; *д* — при 460° (после вторичного растворения θ-фазы при 480°); *е* — после нагрева до температуры 500° и последующего охлаждения; *ж* — после нагрева до температуры 530° и последующего охлаждения

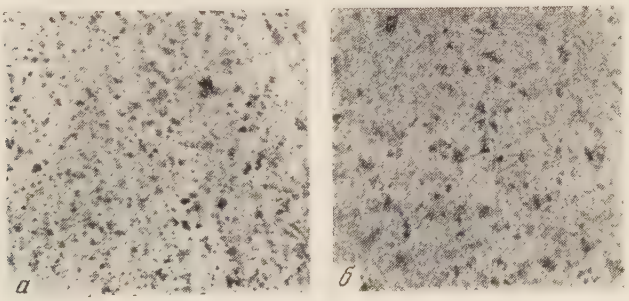


Рис. 2. Электронные микрофотографии сплава Al — Cu. Темные участки — θ-фаза (6700 ×). *а* — после нагрева исходного (закаленного) образца до 470° и последующего охлаждения; *б* — после трехкратного растворения θ-фазы при 480° и последующего охлаждения до комнатной температуры

точно ориентированные кристаллические диски термодинамически неустойчивы, так как свободная энергия выходящих на поверхность сплава наиболее развитых граней в общем случае не минимальна.

2. Возникновение четко выраженной ориентировки (ограниченной текстуры) θ-фазы после растворения ее крупнодисперсных частиц при температуре 480° и дальнейшего повторного распада пересыщенного α-твердого раствора при охлаждении, а также явления «памяти» и ее исчезновения при значительных перегревах связаны с диффузионным механизмом процесса растворения.

Растворение в α-твердом растворе ранее выделившейся из него θ-фазы происходит в две стадии: 1) собственно растворение, с образованием локальных концентрационных неоднородностей; 2) гомогенизация α-твердого раствора. При небольших перегревах ($+\Delta T < 10°$) растворение θ-фазы ограничивается только первой стадией — гомогенизации α-твердого раствора не происходит. При этом в локальных участках сплава остаются значительные флуктуации меди, которые при последующем охлаждении служат преимущественно зародышами θ-фазы.

Можно полагать, что зародыши θ-фазы образуются главным образом на поверхности пленки, поскольку подвижность атомов меди на поверхности больше, чем внутри пленки. Ввиду того, что межфазная поверхностная энергия на поверхности пленки (на границе твердая фаза — пар) много больше, чем внутри, весьма существенно возникновение термодинамически устойчивой ориентировки, отвечающей минимуму свободной поверхностной энергии. В силу этого при повторном распаде α-твердого раствора образуется четкая ограниченная текстура (рис. 1 *в*), из дискообразных кристалликов θ-фазы, ориентированных плотноупакованной атомами меди плоскостью (100) параллельно поверхности пленки сплава. При последующем растворении (без перегрева) «крупных» ориентированных кристаллов θ-фазы концентрационные неоднородности и условие минимума свободной поверхностной энергии сохраняются. Благодаря этому воспроизводятся без изменений также и условия повторного распада α-твердого раствора.

3. Перегрев α-твердого раствора способствует рассасыванию концентрационных неоднородностей (вследствие увеличения скорости диффузии) и повышению вероятности образования и роста зародышей θ-фазы в объеме сплава, так как концентрация меди в локальных участках поверхностного слоя атомов уменьшается. При этом медь тем однороднее распределяется по объему твердого раствора, чем выше перегрев. При перегревах всего лишь на 30—40° образующиеся при распаде твердого раствора частицы α-фазы еще сохраняют с некоторым разбросом прежнюю ориентировку: концентрация атомов меди в локальных участках на поверхности еще достаточно высока.

Более высокий перегрев приводит к равномерному распределению меди по всему объему и по всей поверхности твердого раствора. Выделение α-фазы происходит за счет микродиффузионных процессов в объеме сплава из многих независимых центров кристаллизации. Поэтому выделившиеся частицы θ-фазы мелкодисперсны и беспорядочно ориентированы: эффект «памяти» исчезает.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
23 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др., Физическое металловедение, 1955. [2] В. И. Архаров, Ю. Д. Козманов, ДАН, 96, 33 (1949). [3] С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. [4] A. Winkelman, Zs. f. angew. Phys., 7, 7 (1955). [5] С. Т. Конобеевский, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 1209 (1937). [6] З. Г. Пинскер, Н. А. Скобельцына, Кристаллография, 2, 618 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ТЕПЛОТЕХНИКА

Член-корреспондент АН СССР М. А. СТЫРИКОВИЧ и Л. Е. ФАКТОРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ТРУБЫ НА ВЕЛИЧИНУ КРИТИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ ВЫНУЖДЕННОМ ДВИЖЕНИИ ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ

Исследованию процесса возникновения кризиса кипения при вынужденном движении пароводяной смеси и воды, недогретой до температуры насыщения, в обогреваемых вертикальных трубах посвящено много работ. В большинстве этих работ влияние длины и диаметра экспериментального участка на величину критического удельного теплового потока не рассматривалось ([1, 2]).

В опытах Б. А. Зенкевича и В. И. Субботина ([3]) диаметр трубы изменялся от 4 до 12 мм, а длина от 340 до 600 мм, однако влияния геометрических размеров на величину $q_{кр}$ не было обнаружено. Между тем, в работах ([1, 2]) при тех же давлениях, весовых скоростях и паросодержаниях были получены различные величины критических тепловых потоков. Единственным отличием в условиях проведения этих опытов были различные длины экспериментальных участков, т. е. различные отношения l/d.

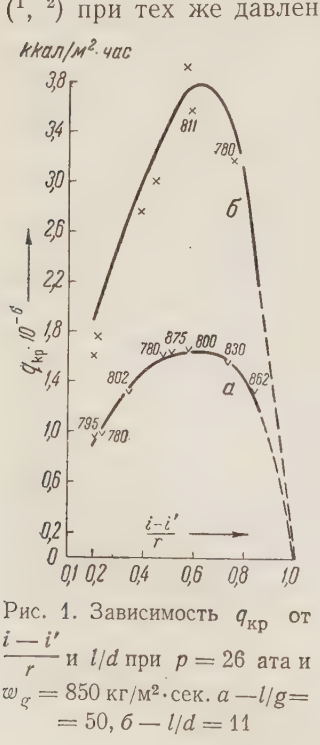


Рис. 1. Зависимость $q_{кр}$ от $\frac{i-i'}{r}$ и l/d при $p = 26$ ата и $w_g = 850$ кг/м²·сек. $а$ — $l/g = 50$, $б$ — $l/d = 11$

С другой стороны, при низких давлениях и весовых скоростях до 3000 кг/м²·сек, как известно, с ростом паросодержания от нуля до некоторого значения x, зависящего от величины давления и весовой скорости, значения $q_{кр}$ увеличиваются, следовательно, при постоянном значении q по длине трубы кризис кипения должен был бы возникать в нижнем участке трубы. Однако в опытах работы ([1]) кризис, как правило, возникал в верхней части трубы. Это обстоятельство также подтверждает предположение о существовании зависимости $q_{кр}$ от l/d.

В лаборатории внутрикотловых процессов Энергетического института АН СССР была проведена работа по изучению влияния длины экспериментального участка на величину критических тепловых потоков. Опыты проводились при вынужденном движении пароводяной смеси и недогретой до кипения воды, давлениях 26 и 180 ата, весовых скоростях потока 850 и 3000 кг/м²·сек и относительной энтальпии от —0,3 до +1.

Экспериментальный участок был изготовлен из цельнотянутой трубы нержавеющей стали ЭЯ1Т диаметром 3 мм, длиной 150 и 35 мм, т. е. l/d составляло, соответственно, 50 и 11. Обогрев трубы осуществлялся переменным током.

Опыты проводились на стенде, установленном в котельной ТЭЦ Все-

союзного теплотехнического института. Описание экспериментальной установки* приведено в работе ([1]).

Результаты опытов подтвердили зависимости, полученные в работах ([1, 2]).

1. При низких давлениях и весовых скоростях до 3000 кг/м^2·сек и паросодержаниях выше нуля критические тепловые потоки с ростом относительной энтальпии увеличиваются, а затем начинают уменьшаться. При паросодержании, равном единице, $q_{кр} = 0$.

2. При высоких давлениях с увеличением паросодержания величина $q_{кр}$ монотонно уменьшается.

3. С уменьшением недогрева при всех давлениях и весовых скоростях критические тепловые потоки уменьшаются. При этом за $q_{кр}$ принималась величина теплового потока, при достижении которой наблюдалось скачкообразное повышение температуры стенки. Для недогретой до температуры насыщения воды и умеренных паросодержаний, величины которых зависят от давления и весовой скорости, при достижении $q_{кр}$ скачок температуры стенки был весьма значителен, что приводило к автоматическому выключению силового трансформатора.

При больших паросодержаниях за $q_{кр}$ принималась нагрузка, при которой происходило скачкообразное увеличение температуры стенки, связанное с переходом от пузырькового на устойчивый пленочный режим, даже если этот скачок был небольшим по величине.

При давлении 26 ата и весовой скорости 850 кг/м^2·сек границей, разделяющей эти области, является паросодержание, равное 0,8. При том же давлении, но весовой скорости 3000 кг/м^2·сек $x = 0{,}45$. При давлении 180 ата и тех же скоростях этой границей являются, соответственно, паросодержания 0,5 и 0,3.

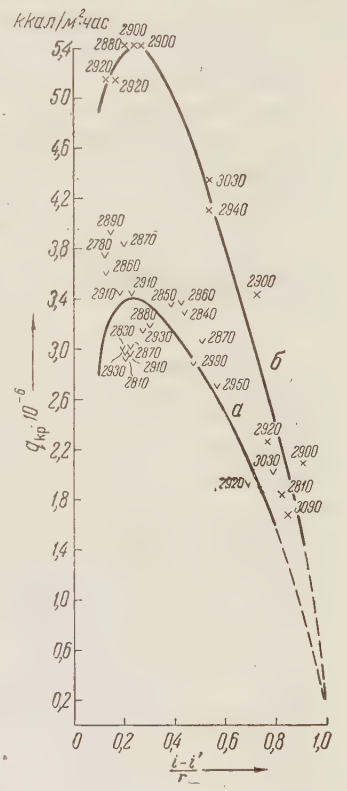


Рис. 2. Зависимость $q_{кр}$ от $\frac{i-i'}{r}$ и l/d при $p = 26$ ата $w_g = 3000$ кг/м^2·сек. Обозначения те же

Однако при движении пароводяной смеси в обогреваемой трубе диаметром 3 мм при давлениях 26 и 180 ата и весовых скоростях 850 и 3000 кг/м^2·сек до наступления кризиса, понимаемого таким образом, наблюдались колебания температур стенки трубы с амплитудой колебаний в несколько десятков градусов и частотой порядка 3—4 сек$^{-1}$.

На рис. 1 представлены значения критических тепловых потоков при $p = 26$ ата и $w_g = 850$ кг/м^2·сек в зависимости от относительной энтальпии и l/d. При этом значения $\frac{i-i'}{r}$ и l/d относились к месту возникновения кризиса. Как видно из рассмотрения графика, в более длинных трубках, при прочих равных условиях, кризис возникает при меньших в 2—2,2 раза значениях $q_{кр}$.

На рис. 2 представлены значения $q_{кр}$ в тех же координатах, но при $w_g = 3000$ кг/м^2·сек. Из рассмотрения этого графика следует, что с уменьшением длины экспериментального участка в тех же пределах значения критических тепловых потоков увеличиваются примерно в 1,6 раза. Можно заключить поэтому, что с увеличением весовой скорости рабочей среды влияние длины обогреваемого участка на $q_{кр}$ уменьшается.

* В проведении экспериментов принимали участие И. Л. Мостинский, А. А. Ставровский, М. А. Калашникова, И. С. Шагов, М. М. Егоров и М. И. Петухов.

Количество экспериментальных данных для недогретой до температуры насыщения воды и паросодержаний вблизи нуля оказалось недостаточным для определения хода кривой.

На рис. 3 и 4 показаны зависимости величины $q_{кр}$ от $\frac{i-i'}{r}$ и l/d при давлении 180 ата и $w_g = 850$ и 3000 кг/м²·сек в обогреваемых трубах длиной 150 и 35 мм. Уменьшение длины обогреваемой трубки и при этих параметрах приводит к увеличению критических тепловых потоков.

Из сопоставления данных, приведенных на рис. 1—4, можно сделать заключение, что с ростом давления влияние длины на $q_{кр}$ уменьшается.

Итак, в результате настоящего исследования установлено:

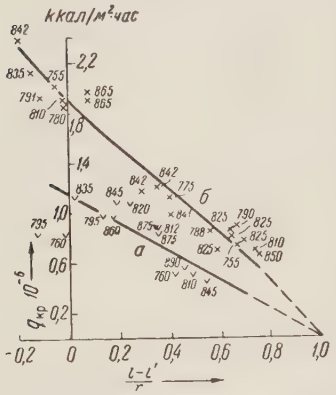


Рис. 3. Зависимость $q_{кр}$ от $\frac{i-i'}{r}$ и l/d при $p = 180$ ата и $w_g = 850$ кг/м²·сек. Обозначения те же

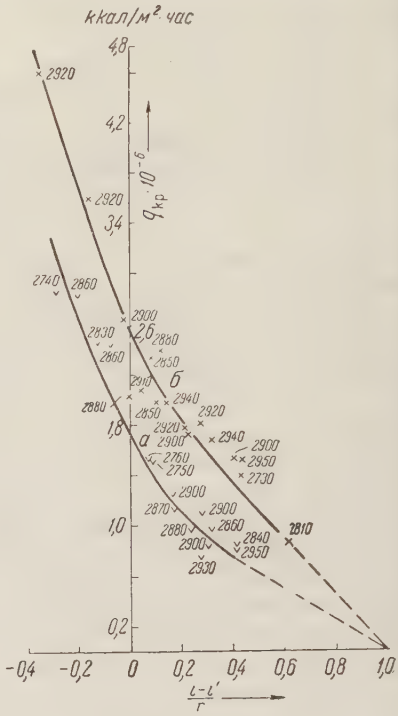


Рис. 4. Зависимость $q_{кр}$ от $\frac{i-i'}{r}$ и l/d при $p = 180$ ата и $w_g = 3000$ кг/м²·сек. Обозначения те же

1. При вынужденном движении пароводяной смеси в вертикальной парогенерирующей трубе диаметром 3 мм при $w_g = 850$ и 3000 кг/м²·сек $p = 26$ ата и относительной энтальпии от 0,1—0,2 до 0,8—0,9 с уменьшением длины обогреваемой трубки с 150 до 35 мм (l/d соответственно 50 и 11) величина $q_{кр}$ возрастает в 1,5—2 раза. При 180 ата, тех же значениях w_g и относительной энтальпии от —0,2 до +0,5—0,6 наблюдалось увеличение критических тепловых потоков в 1,4—1,8 раз.

2. В связи с тем, что, как правило, длина труб или отношение l/d в промышленных устройствах значительно больше, чем в экспериментальных установках, возникает необходимость в проведении дальнейших исследований влияния длины и диаметра обогреваемой трубы на величину $q_{кр}$.

Поступило
21 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Л. Миропольский, М. Е. Шицман, ЖТФ, **27**, в. 10, 1359 (1957)
[2] И. Т. Аладьев, Л. Д. Додонов, В. С. Удалов, Докл. на научн.-техн. сессии по вопросам теплообмена при изменении агрегатного состояния вещества, Киев 1957. [3] Б. А. Зенкевич, В. И. Субботин, Атомная энергия, № 8 (1957)

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

О КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ НА КРИВОЙ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕРИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 III 1958)

Полиморфное превращение церия является единственным в настоящее время известным фазовым превращением первого рода, при котором происходит резкое уменьшение постоянной кристаллической решетки, а симметрия решетки не изменяется.

Полиморфное превращение церия при сверхвысоких давлениях было впервые обнаружено Бриджменом ([1]). Лаусон и Юан ([2]) провели рентгеновское исследование модификации церия, образующейся при высоком давлении. Порошковый образец помещался в бериллиевую бомбу и подвергался давлению в 15 000 кГ·см$^{-2}$. При этом давлении с него снималась дебаеграмма. Оказалось, что церий при 15 000 кГ·см$^{-2}$, так же как и при атмосферном давлении, имеет кубическую гранецентрированную решетку. Постоянные решетки при давлениях 1 и 15 000 кГ·см$^{-2}$ равны, соответственно, 5,14 и 4,84 Å. Общее изменение объема при сжатии церия до 15 000 кГ·см$^{-2}$ составляет 16,6%. Лаусон и Юан предположили, что протекающее при высоких давлениях превращение идентично превращению, обнаруженному несколько ранее Трombом и Фоксом ([3]) при атмосферном давлении и низких температурах, и что это превращение связано с переходом электрона из 4 *f*-состояния в 5 *d*-состояние. Шух и Стурдивант ([4]) исследовали кристаллическую структуру церия при низких температурах. Ими было показано, что при температуре —179° образец церия представляет собой смесь высокотемпературной и низкотемпературной модификаций (будем обозначать их в дальнейшем α-Ce и α'-Ce). Обе модификации имеют кубическую гранецентрированную решетку. Постоянные решетки: α-Ce $a = 5{,}14$ Å, α'-Ce $a = 4{,}82$ Å. Объемный эффект составляет 16,5% от α-модификации.

Лихтер, Рябинин и Верещагин ([5]) исследовали часть P — T-диаграммы церия в интервале температур от —71 до +94,5°. Определение давления $\alpha \rightarrow \alpha'$-превращения производилось по скачку сжимаемости. Показано, что давление $\alpha \rightarrow \alpha'$-превращения церия повышается с увеличением температуры, а объемный эффект при увеличении температуры превращения заметно уменьшается. Величина объемного эффекта при комнатной температуре оценена в 8%.

Сохранение симметрии решетки и уменьшение разности удельных объемов α- и α'-фаз вдоль кривой позволяет предположить существование критической точки на кривой полиморфного превращения церия. Для проверки этого предположения проведено дальнейшее исследование P — T-диаграммы церия с помощью методики термографического анализа ([6]), позволяющей проводить исследование фазовых превращений вещества при давлениях до 35 000 кГ·см$^{-2}$ и температурах до $>650°$. Исследование проводилось на церии, содержащем (в %) $<$ 0,75 Nd, $<$0,75 Pr, 0,01 Fe, $<1\cdot10^{-4}$ Pb. Гидростатическое давление создавалось компримированием смеси изопентана с нормальным пентаном в мультипликаторе сверхвысокого давления. Давление измерялось манганиновым манометром с точностью $\pm$ 100 кГ·см$^{-2}$, температура — термопарой железо — нихром с точностью $\pm$ 1,5°.

Точки $\alpha \rightarrow \alpha'$-превращения определялись двумя различными способами. При первом способе давление поднималось до определенной величины и при постоянном давлении образец нагревался и охлаждался с различными скоростями. Показания абсолютной и дифференциальной термопар регистрировались с помощью пирометра Курнакова. Из термограмм определялись температуры $\alpha \rightarrow \alpha'$- и $\alpha' \rightarrow \alpha$-превращений. При втором способе выдерживалась постоянной температура образца, а давление плавно повышалось и понижалось в нужных пределах. При обработке термограмм вводились необходимые поправки на некоторое повышение давления в процессе нагрева образца и изменение температуры образца при изменении давления. По полученным данным построена P—T-диаграмма церия, представленная на рис. 1. За линию равновесия условно принята линия, равноудаленная от ветвей $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\alpha' \rightarrow \alpha$ (обозначена пунктиром).

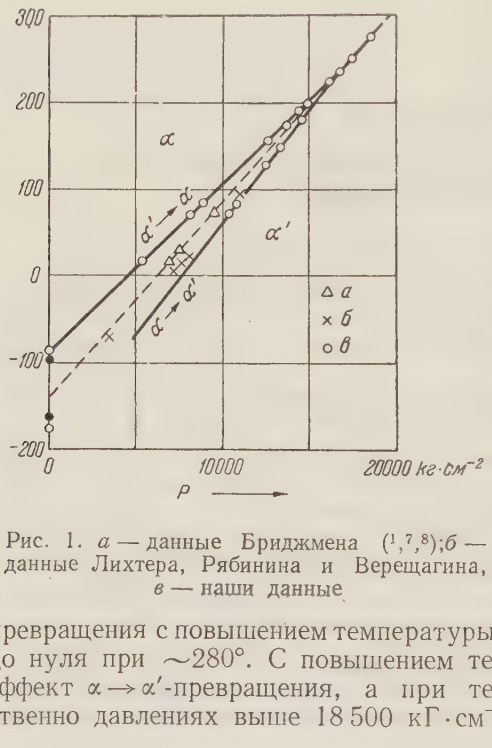


Рис. 1. *а* — данные Бриджмена ([1],[7],[8]); *б* — данные Лихтера, Рябинина и Верещагина, *в* — наши данные.

Как видно из диаграммы, превращение церия при температурах, близких к комнатной, протекает с большим гистерезисом. Гист резис превращения с повышением температуры уменьшается с 6000 кГ·см$^{-2}$ при 20 до нуля при ~280°. С повышением температуры уменьшается и тепловой эффект $\alpha \rightarrow \alpha'$-превращения, а при температурах выше 280° и соответственно давлениях выше 18 500 кГ·см$^{-2}$ он становится настолько малым

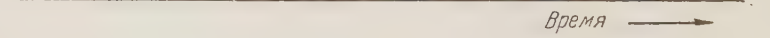


Рис. 2

что на термограммах, снятых при более высоких давлениях, не заметно каких-либо особых точек. Как $\alpha \rightarrow \alpha'$, так и $\alpha' \rightarrow \alpha$-превращение протекает при постоянной температуре в значительном интервале давлений.

Для определения количества образовавшейся α'-фазы как функции давления были проведены следующие опыты. При комнатной температуре давление, начиная с 5000 кГ·см$^{-2}$, повышалось ступенями в ~300 кГ·см$^{-2}$ с паузой после каждого повышения в 5 мин. В интервале давлений, когда превращение еще не началось, световой зайчик дифференциальной термопары при повышении давления стоит на месте. В интервале давлений, соответствующих давлениям $\alpha \rightarrow \alpha'$-превращения, при каждом повышении давления происходит отклонение светового зайчика дифференциальной термопары. Одна из полученных таким способом термограмм приведена на рис. 2. Площади отдельных пиков на термограмме пропорциональны количеству выделившегося при превращении тепла, а следовательно, количеству образовавшейся при каждом повышении давления α'-фазы.

По данным термограмм построена кривая количество α'-фазы — давление при температуре 20° (см. рис. 3). Превращение $\alpha \rightarrow \alpha'$ начинается при давлении, близком 7000 кГ·см$^{-2}$, и кончается при 10000 кГ·см$^{-2}$. В интервале давлений 7700—8350 кГ·см$^{-2}$ образуется 70% α'-Се. Конец превращения является более размытым. Увеличение выдержки после каждого повышения давления (вплоть до нескольких часов) не влияет существенно на дальнейший ход превращения. За давление превращения принималось давление, соответствующее максимальной интенсивности протекания превращения. Аналогично определялась и температура превращения при нагреве и охлаждении образцов.

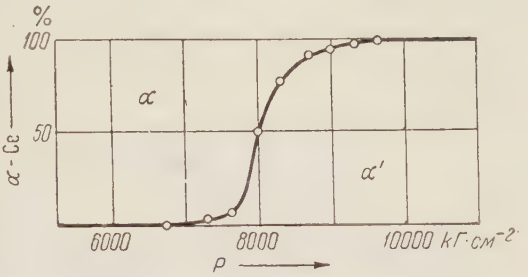


Рис. 3

Как видно из рис. 1, с повышением давления температура равновесия α- и α'-Се повышается по линейному закону. Тангенс угла наклона прямой равновесия α — α' к оси давлений равен 0,0225 град/кГ·см$^{-2}$. Вдоль кривой равновесия с увеличением давления происходит уменьшение величины теплового, а следовательно, и объемного эффекта превращения. Постоянство угла наклона кривой равновесия к оси давлений свидетельствует о том, что тепловой и объемный эффекты уменьшаются по общему закону.

Указанные выше параметры 280° и 18 5000 кГ·см$^{-2}$ еще не являются параметрами, определяющими положение точки на кривой полиморфного превращения церия. Для более точного определения положения точки, в которой объемный и тепловой эффекты обращаются в нуль, необходимо дальнейшее исследование P — T-диаграммы церия с помощью более чувствительной методики.

Полагая, что тепловой и объемный эффекты превращения церия при повышении давления действительно стремятся к нулю, можно сделать следующие предположения о дальнейшем ходе кривой равновесия α-Се и α'-Се:

1. Кривая фазового превращения первого рода переходит в кривую фазового превращения второго рода, причем различие в симметрии α-Се и α'-Се происходит не за счет различия в симметрии кристаллических решеток, как это обычно бывает, за счет различия в симметрии электронных оболочек.

2. Кривая фазового превращения первого рода кончается в критической точке. Выше критической точки нет ни фазового превращения первого, ни фазового превращения второго рода.

Поступило
10 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., **62**, 207 (1927). [2] A. W. Lawson, Ting Yuan Tang, Phys. Rev., **76**, 301 (1949). [3] F. Trombe, M. Foex, Ann. Chim., **19**, 416 (1944). [4] A. F. Schuch, J. H. Sturdivant, J. Chem. Phys., 8, 145 (1950). [5] А. И. Лихтер, Ю. Н. Рябинин, Л. Ф. Верещагин, ЖЭТФ, 3, 610 (1957). [6] В. П. Бутузов, С. С. Бокша, М. Г. Гоникберг, ДАН, 08, № 5 (1956). [7] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., **79**, 164 (1951). P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., **81**, 213 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

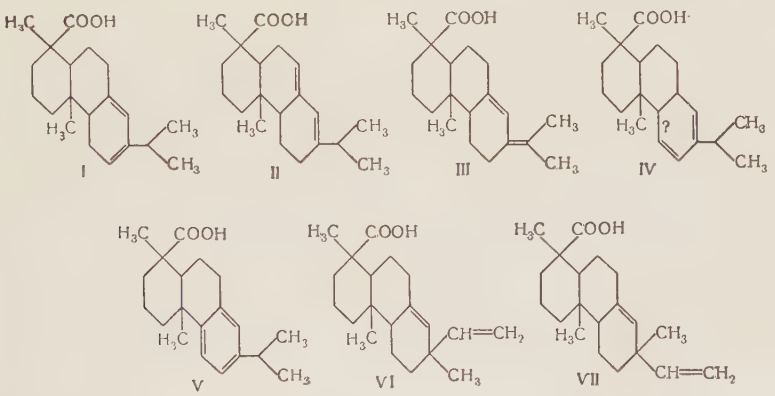
И. И. БАРДЫШЕВ и Х. А. ЧЕРЧЕС

ИЗОДЕКСТРОПИМАРОВАЯ КИСЛОТА — КОМПОНЕНТ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ЖИВИЦЫ КЕДРА СИБИРСКОГО — PINUS SIBIRICA (RUPR) MAYR.

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 30 XII 1957)

Систематические работы по изучению смоляных кислот живицы хвойных проводились В. В. Шкателовым (1) и Б. А. Арбузовым (2).

В составе живицы различных отечественных хвойных были найдены следующие смоляные кислоты: левопимаровая (I) (3,4), абиетиновая (II) (5,6), неоабиетиновая (III) (7), палюстровая (IV) (8,9) дегидроабиетиновая (V) (9), декстропимаровая (VI) (3,4). α- и и β-сапиновые кислоты, которые раньше считались основными компонентами кислотной части живицы сосны обыкновенной (3) и ели обыкновенной (4,10), оказались не индивидуальными,



представляющими собой смеси таких кислот, как левопимаровая, абиетиновая, неоабиетиновая, палюстровая, декстропимаровая кислоты (8).

Изодекстропимаровая кислота (VII), отличающаяся от декстропимаровой кислоты (VI) только различным пространственным положением заместителей при C_7, была выделена впервые из живицы американской длиннохвойной сосны Pinus palustris (11), а в бальзамах отечественных хвойных пока не была найдена.

Настоящее исследование показало, что изодекстропимаровая кислота, наряду с абиетиновой (12), является компонентом кислотной части живицы кедра сибирского.

Экспериментальная часть

Живица была собрана с насаждения кедра сибирского из Горно-Алтайской автономной области. Подсочку деревьев производили методом нисходящей карры. Время нахождения живицы в приемнике составляло 4—7 дней. Живица содержала 18% скипидара. Смоляные кислоты живицы переводили

в натриевые соли. Нейтральные вещества из раствора солей удаляли путе многократного экстрагирования серным эфиром. Соли разлагали 0,5% водным раствором уксусной кислоты и после обычной обработки получал смесь смоляных кислот (рис. 1, *1*) с т. пл. 66—70° и $[\alpha]_Д = 26{,}5°$ (удельно вращение всегда определяли для 1% растворов в этаноле).

Смоляные кислоты (106 г) были растворены в керосине (т. кип. 160—180° и обработаны малеиновым ангидридом при 145—150° в течение 20 час Продукт реакции растворили в 2% водном растворе едкого натра, нейтраль

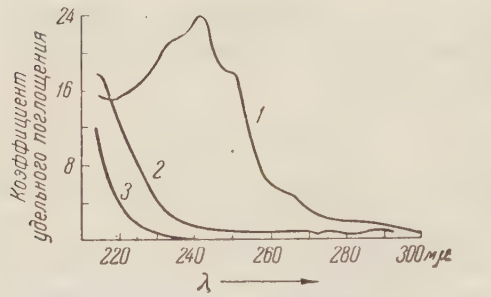


Рис. 1. Абсорбционные ультрафиолетовые спектры: *1* —исходные смоляные кислоты, *2* — смоляные кислоты после обработки малеиновым ангидридом, *3* — изодекстропимаровая кислота

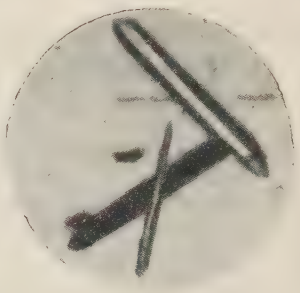


Рис. 2. Кристаллы изодекстропимаровой кислоты, полученные при перекристаллизации кислоты из этилацетата

ные вещества экстрагировали серным эфиром, а соли подкислили до pH 6 путем прибавления к раствору кристаллической борной кислоты. При это было получено 20 г смоляных кислот (рис. 1, *2*) с т. пл. 65—73°[6], $[\alpha]_Д =$ $= +24{,}1°$. Полученные кислоты были обычным образом переведены в борни аминовые соли, которые после двух перекристаллизаций из спирта плавили при 178—180° и имели $[\alpha]_Д = 0{,}0°$. Борниламиновые соли были разложен борной кислотой. Из полученных таким образом смоляных кислот (т. пл. 152– 156°) после трех перекристаллизаций из уксусной кислоты была выделен изодекстропимаровая кислота с т. пл. 162—164°. Элементарный анализ число нейтрализации и ультрафиолетовый абсорбционный спектр (рис. 1, выделенной кислоты полностью соответствуют изодекстропимаровой кис лоте. Метиловый эфир изодекстропимаровой кислоты, полученный путе обработки ее диазометаном, имел свойственную ему т. пл. 61—62°.

Институт химии
Академии наук БССР

Поступило
28 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Шкателов, О составе твердой части естественной смолы и канифол 1939. [2] Б. А. Арбузов, Изв. АН БССР, ОТН, № 2 (1940). [3] В. Н. Крестинский С. С. Малевская, Н. Ф. Комшилов, Е. В. Казеева, ЖПХ, **12**, 193 (1939). [4] С. С. Малевская, С. Д. Харад, ЖПХ, **23**, 153 (1950). [5] И. И. Бар дышев, Л. И. Ухова, ДАН, **109**, 89 (1956). [6] И. И. Бардышев Х. А. Чер чес, ЖПХ, **29**, 1888 (1956). [7] И. И. Бардышев, В. В. Кохомская, Л. И Ухова, ДАН, **112**, 653 (1957). [8] И. И. Бардышев, Л. И. Ухова и др., Те докл. на Всесоюзн. совещ. по химии растительных веществ, Ташкент, 1956. [9] И. И. Бар дышев, Х. А. Черчес, ДАН, **116**, № 6 (1957). [10] С. С. Малевская, ЖПХ **30**, 903 (1957). [11] G. C. Harris, T. F. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2079 (1948 [12] А. П. Пентегов, И. В. Пентегова, Тр. Хим.-мет. инст. Зап.-Сиб. фил. АН СССР в. 7 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

В. Н. ВИГДОРОВИЧ

ПОСТРОЕНИЕ КОННОД В ДВУХФАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МИКРОТВЕРДОСТИ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 8 II 1958)

Определение положения коннод в двухфазных областях диаграмм состояния — одна из наиболее трудоемких операций физико-химического анализа, особенно при исследовании металлических систем в твердом состоянии. При этом необходимо знать химический состав отдельных фаз, в чем и состоит основное затруднение. Однако, используя метод микротвердости, можно справиться с решением такой задачи.

В выполнявшихся ранее работах ([1,2]) было показано, что характер экспериментально построенных изотерм микротвердости для различных разрезов трехкомпонентных диаграмм состояния существенным образом зависит от ориентации исследуемых разрезов по отношению к коннодам. Настоящее сообщение ставит задачей показать возможность использования данных измерения микротвердости для определения фиксированного положения коннод.

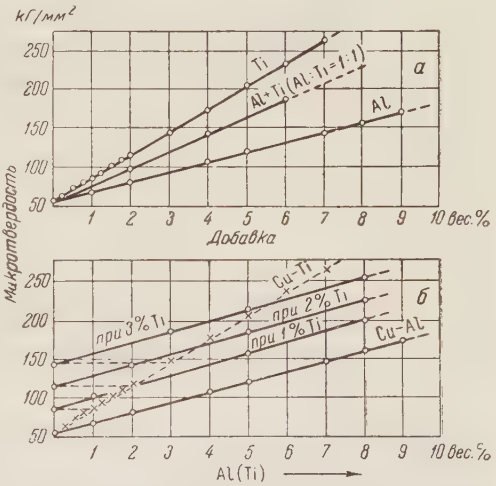


Рис. 1. Аддитивность приращения микротвердости трехкомпонентного твердого раствора от приращений микротвердости в соответствующих двухкомпонентных растворах. Геометрические построения подчеркивают тот факт, что изменение микротвердости от состава для разрезов диаграммы состояния медь — алюминий — титан при постоянном содержании титана происходит параллельно с ее изменением в системе медь — алюминий и смещено на определенную величину, отвечающую количеству содержащегося в сплавах титана

В большинстве случаев при образовании двойных твердых растворов металлических систем прирост микротвердости твердого раствора пропорционален его концентрации*. Без каких-либо заметных отклонений аналогичная зависимость часто проявляется и для тройных твердых растворов (рис. 1*а*). В подтверждение тех положений, которые были высказаны в работе ([3]), приращение микротвердости тройного твердого раствора в системе медь — алюминий — титан** также оказывается аддитивным свойством от прира-

* Вообще говоря, указанная зависимость микротвердости для твердых растворов выражается кривой, выпуклой от оси концентраций. Однако при не слишком больших концентрациях кривизна этой кривой незначительна. Поэтому в случае ограниченной растворимости,— тем более, если она невелика,— сделанное допущение довольно хорошо выполняется и линейность сохраняется вплоть до достижения предельной концентрации.

** Экспериментальные данные по этой системе приводятся здесь в качестве примера.

щений микротвердости в соответствующих двойных твердых растворах. Иллюстрация этого свойства на основании экспериментальных данных, полученных по специально разработанной методике ([4]), приводится на рис. 1 *а* и *б*.

Для определения положения каннод можно воспользоваться указанной зависимостью микротвердости твердого раствора от его концентрации. Поскольку любым данным значением микротвердости будет обладать ряд твердых растворов, то дополнительно необходимо воспользоваться одним из признаков сопряженных точек конноды. Эти точки должны лежать на поверхности ограниченной растворимости. Следовательно, учитывая это обстоятельство, будет легко по известному значению микротвердости твердого раствора в сплаве найти его концентрацию. Проще всего для этой цели вос

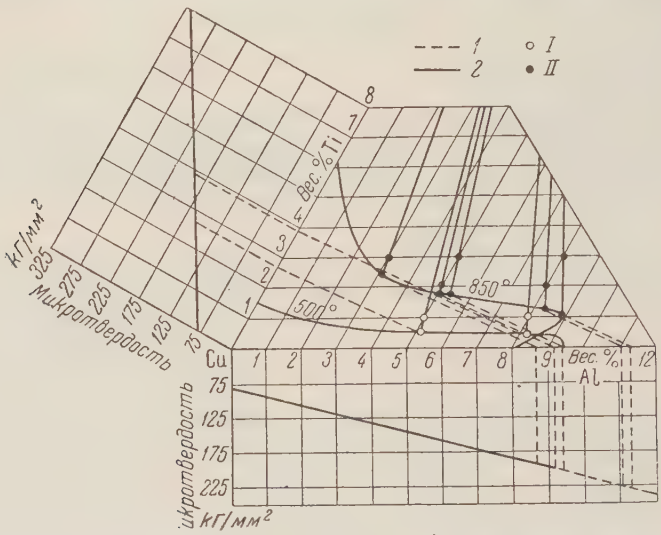


Рис. 2. Построение коннод в области $\alpha + Cu_3Ti$ диаграммы состояния медь — алюминий —титан при температурах 500 и 850° по данным измерения микротвердости. *1* — изосклеры, *2* — изотермы растворимости; *I*—500°, *II*—850°

пользоваться методом геометрических построений. На рис. 2 выполнены необходимые построения и в качестве примера определено положение коннод в области $\alpha + Cu_3Ti$ диаграммы состояния медь — алюминий — титан при температурах 500 и 850°.

Исходными для выполнения таких построений должны служить следующие данные.

Во-первых, должна быть известна зависимость микротвердости твердого раствора от концентрации в соответствующих двухкомпонентных системах. Если эти зависимости линейны и есть экспериментальное подтверждение наличия аддитивности приращения микротвердости трехкомпонентного твердого раствора, то зависимость его микротвердости от концентрации геометрически выразится плоскостью общего положения, которая проходит через прямые линии, выражающие зависимость микротвердости в соответствующих двухкомпонентных системах, и наклон которой к осям концентраций обоих легирующих компонентов будет определяться величиной упрочнения, вызываемого тем и другим компонентом при растворении. В связи с этим можно ограничиться знанием зависимости микротвердости от концентрации для одной из двухкомпонентных систем (при этом возможен любой из двух вариантов), а также знанием отношения упрочнения твердого раствора, которое наблюдается при растворении одного компонента, к упрочнению твердого раствора при растворении другого компонента.

Во-вторых, должна быть изучена совместная растворимость обоих ко

онентов при тех температурах, для которых определяется положение оннод*.

В-третьих, необходимо иметь данные по измерению микротвердости вердого раствора в той двухфазной области, для которой исследуется оложение коннод. Исследование ведется на закаленных образцах. Результаты измерений должны относиться к такому содержанию компонентов сплаве, когда на величине микротвердости не сказывается влияние микрогетерогенизации кристаллов твердого раствора ([1,5–10]). Для этой цели выбирается сплав, через который должна проходить построенная коннода и оторый расположен по возможности ближе к изотерме растворимости. От того ограничения можно отказаться, если сплавы перед исследованием их икротвердости подвергались длительной гомогенизации, достаточной для странения микрогетерогенизации кристаллов твердого раствора ([1,10,11]). том случае, если положение коннод определяется в двухфазных областях, асположенных между поверхностями ликвидуса и солидуса, закалка плавов возможна лишь из области твердо-жидкого состояния, ограниченной оверхностью начала линейной усадки ([11–13]).

Далее по известному измеренному значению микротвердости твердого аствора сплава двухфазной области проводится линия равных значений икротвердости (изосклера). Очевидно, что направление всех изосклер данной трехкомпонентной системе будет параллельным. Поэтому для проедения изосклер прежде всего необходимо определить это направление. Для этого в случае системы медь — алюминий — титан, например, можно оспользоваться известными значениями упрочнения, связанного с образованием твердых растворов в системах медь — титан и медь — алюминий. Растворение титана в меди вызывает большее упрочнение, чем растворение люминия в меди. Опыт показывает, что микротвердость увеличивается а 33 кГ/мм² при введении в твердый раствор 1% титана и на 12,4 кГ/мм² ри введении 1% алюминия. Поэтому при равном масштабе по осям изоклеры в системе медь — алюминий — титан отсекают на оси концентраций системе медь — алюминий отрезки, которые в 2,66 раз больше отрезков, тсекаемых изосклерами на оси концентрации в системе медь — титан 33,0 : 12,4 = 2,66). После того как установлено направление изосклер, для роведения изосклер по данным значениям микротвердости можно воспольоваться зависимостью микротвердости от концентрации в любой из двухомпонентных систем. На рис. 2 показано построение коннод при 500° по звестной зависимости микротвердости от концентрации в системе медь — итан и при 850° по той же зависимости в системе медь — алюминий.

Изосклера проводится до пересечения с соответствующей изотермой астворимости. Точка пересечения представляет собой точку на концентрационном треугольнике, которая отвечает предельно насыщенному твердому раствору, имеющему микротвердость, а следовательно, и концентрацию, такие же, какие имеет твердый раствор выбранного сплава в двухфазной области.

Затем соединением точки пересечения изосклеры с соответствующей зотермой растворимости и точки, изображающей состав сплава, для которого производилось измерение микротвердости твердого раствора, получаем аправление одной из коннод при данной температуре. И те и другие точки тмечены на рис. 2 кружками.

Если изосклера встречает изотерму растворимости в нескольких точках, о появляется необходимость выбора одного из нескольких вариантов. Тогда ледует ориентироваться на данные, полученные при тех геометрических остроениях, которые приводят к однозначным решениям. Кроме того,

---

* Следует отметить, что не все точки плоскости общего положения, отражающей зависимость микротвердости твердого раствора от его концентрации, будут отвечать в действительности реализуемым значениям. В проекции на плоскость концентрационного треугольника область точек, отвечающих определенному физическому смыслу для равновесных ердых растворов, будет ограничена изотермой растворимости.

иногда известные данные о возможном положении второй сопряженной точки конноды облегчают решение такой задачи. Так, например, в системе медь — алюминий — титан, по-видимому, образуются ограниченные твердые растворы на основе двойного интерметаллического соединения Cu_3Ti, и продолжения построенных коннод пересекаются вблизи ординаты этого соединения.

При благоприятных условиях положение коннод можно наметить очень точно. Например, точность построения конноды обеспечивается при малом удельном объеме второй фазы, гетерогенизирующей твердый раствор, по сравнению с удельным объемом твердого раствора, когда имеется возможность выбрать для измерения микротвердости сплав, лежащий в двухфазной области далеко от изотермы растворимости ([10]). Благоприятным также оказывается тот случай, когда угол встречи изосклеры с изотермой растворимости близок к прямому. Если, к тому же, на направлении конноды имеются другие сплавы, твердый раствор которых не подвергнут микрогетерогенизации, влияющей на микротвердость, то имеется возможность уточнить и проверить выполненные построения.

Все перечисленные данные, необходимые для определения положения коннод, обычно имеются после осуществления исследования микротвердости твердого раствора от состава*, и построение коннод в этом случае может явиться лишь заключительной операцией.

В заключение следует указать на возможность использования метода микротвердости для построения коннод в трехкомпонентных системах, твердые растворы которых не обладают указанными свойствами линейности и аддитивности. Для этого предварительно необходимо установить зависимость микротвердости по всей длине или на отдельном представляющем интерес участке изотермы растворимости путем непосредственного ее измерения, по возможности, на большем количестве сплавов. Затем по известному значению микротвердости сплава двухфазной области и по установленной зависимости путем интерполяции определяется положение на изотерме растворимости сплава с равной микротвердостью. Положение этого сплава соответствует положению на диаграмме одной из сопряженных точек конноды. Далее для построения конноды остается соединить полученную точку с точкой сплава двухфазной области, для которого производилось измерение микротвердости.

Московский институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступило
28 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович, Г. А. Корольков, ЖФХ, **31**, в. 8, 1891 (1957). [2] В. М. Глазов, Н. Н. Глаголева, Зав. лаб., **23**, № 12, 1481 (1957). [3] Н. Н. Глаголева, В. М. Глазов, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 130 (1958). [4] В. Н. Вигдорович, В. М. Глазов, Изв. ВУЗ'ов МВО СССР, Цветная металлургия, № 3 (1958). [4] В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович, Г. А. Корольков, Зав. лаб., **22**, № 11, 1343 (1956). [5] А. А. Бочвар, О. С. Ждаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 108 (1945). [6] А. А. Бочвар, Сборн. научн. тр. Московск. инст. цветн. мет. и золота, № 18 (1947). [7] А. М. Корольков, Э. С. Каданер, ДАН, **74**, 120 (1950). [8] А. М. Корольков, Э. С. Каданер, Тр. конфер. по микротвердости, 1951. [9] В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович, Г. А. Корольков, Сборн. Технология цветных металлов, № 29 (1958). [10] В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович, Колл. журн., № 4 (1958). [11] А. А. Бочвар, В. И. Добаткин, Изв. АН СССР, ОТН, № 1—2 (1945). [12] И. И. Новиков, Научные работы студентов горно-металлургических институтов Москвы, 1949, стр. 131. [13] А. А. Бочвар, И. И. Новиков, Сборн. Технология цветных металлов, № 2 (1952). [14] В. Н. Вигдорович, А. Н. Крестовников, М. В. Мальцев, Изв. АН СССР, ОТН, № 2 (1958). [15] В. Н. Вигдорович, А. Н. Крестовников, М. В. Мальцев, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1958).

* О результатах исследования системы медь — алюминий — титан сообщалось в работах ([14], [15]).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

Н. А. ГОРЮНОВА и И. И. БУРДИЯН

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ AlSb—GaSb

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 20 II 1958)

Исходные бинарные вещества псевдобинарного разреза AlSb — GaSb тройной системы Al — Sb — Ga — полупроводники типа $A^{III}B^{V}$, свойствам которых в настоящее время посвящена обширная литература. Возможность образования гомогенных областей в сплавах веществ этого типа представляет интерес с точки зрения получения полупроводников с более выгодным для практических целей сочетанием электрических и физико-химических свойств, чем в бинарных соединениях.

По данным Кестера и Тома, исследовавших систему AlSb — GaSb, а также системы AlSb — InSb и GaSb — InSb, в них не имеется заметной взаимной растворимости бинарных компонентов в твердом состоянии, и системы трактуются как эвтектические ([1]).

Одним из авторов настоящей работы совместно с Н. Н. Федоровой и И. Е. Горшковым была изучена система GaSb — InSb, а также ориентировочно исследована система AlSb — InSb ([2, 3]). В результате, в противоположность данным Кестера и Тома, в этих системах была обнаружена взаимная растворимость бинарных компонентов в широком интервале концентраций. Эти работы позволили выявить основную особенность этих систем, заключающуюся в наличии тенденции к образованию неравновесных состояний в связи с выраженным ковалентным типом взаимодействия между атомами этих веществ.

По-видимому, последнее обстоятельство не учитывалось Кестером и Тома, что и привело их к ошибочному заключению об отсутствии твердых растворов в системах AlSb — InSb — и GaSb — InSb. Что касается системы AlSb — GaSb, то в результате предварительных опытов, одним из авторов было высказано предположение, что и в этой системе твердые растворы существуют.

В настоящей работе изложены результаты физико-химического исследования данной системы, подтвердившего это предположение.

Исследуемые вещества приготовлялись методом сплавления исходных простых веществ в графитовых тиглях в атмосфере аргона. Так же как и в работе Кестера и Тома, были приготовлены сплавы с соотношением исходных бинарных компонентов 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1, а также и сами соединения — сурьмянистый галлий и сурьмянистый алюминий. Для исследования характера взаимодействия веществ в данных сплавах применялись следующие методы: термический анализ, исследование микроструктуры и микротвердости и исследование распределения электропроводности по слитку. Рентгеновский метод нами не использовался, так как предварительные опыты показали, что этот метод не эффективен из-за большой близости периодов решетки данных соединений.

Термический анализ проводился на пирометре Курнакова. Вещества в количестве около 7 г запаивались в эвакуированные кварцевые сосуды Степанова. Скорость нагревания и охлаждения в опытах была 10—15° в минуту. Снимались как простые кривые, так и дифференциальные.

Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3; поверхность образ-

цов предварительно травилась 5% раствором хлорного железа в соляной кислоте в соотношении 1 : 2.

Распределение электропроводности по слитку определялось обычным зондовым методом.

Исследование веществ непосредственно после синтеза обнаружило явную неоднородность по составу. Так, кривые нагревания и охлаждения дали результаты, совпадающие с результатами Кестера и Тома. Структура веществ была мелкокристаллической, микротвердость имела значительный разброс значений как внутри зерен, так и между ними.

Электропроводность также давала большой разброс значений вдоль по слитку.

Для гомогенизации сплавов GaSb — InSb в предыдущих работах ([2],[3]) применялся длительный отжиг веществ в порошкообразном виде при температурах, близких к температуре плавления легкоплавкого бинарного компонента. Этот метод, кроме длительности, имеет еще и тот недостаток, что вещества в порошкообразном виде не могут быть применены для исследования электрических свойств и изготовления определенного типа полупроводниковых приборов. Поэтому в начальный период исследований для гомогенизации сплавов был применен метод отжига слитков в виде кусков в вакууме при температуре 600° в течение 2000 часов. Однако заметных положительных результатов отжиг не дал.

В дальнейшем для гомогенизации сплавов был использован другой метод, а именно — выравнивание зонной плавкой. Мы выбрали этот метод по следующим соображениям. Вещества типа $A^{III}B^{V}$ по характеру химической связи очень близки к полупроводникам — элементам IV группы. Поэтому мы предположили, что сплавы типа $A^{III}B^{V}$ — $A^{III}B^{V}$ могут быть гомогенизированы тем же приемом, что и сплавы кремния и германия ([5]).

Выравнивание зонной плавкой осуществлялось обычным методом, с передвижением нагревателя поочередно в противоположных направлениях со скоростью 9—10 мм/час, при начальной длине всего слитка 25 см и ширине расплавленной зоны 3—4 см. Температура в расплавленной зоне соответствовала температурам точек ликвидуса диаграммы Кестера и Тома ([1]). После двадцатикратного прохождения зоны средняя часть слитка длиной 6—8 см подвергалась исследованию.

Изучение микроструктуры образцов показало, что они являются крупнокристаллическими с величиной зерен до 1 мм и не имеют каких-либо включений (эвтектического или другого характера). Разброс микротвердости и электропроводности по длине стал значительно меньше, и микротвердость в сплавах этой системы имела максимум при составе 1 : 1 ($AlSb \cdot CaSb$).

Перед исследованием сплавов методом термического анализа, их химический анализ по нашей просьбе был произведен Т. В. Черкашиной, которой авторы выражают искреннюю признательность. Анализ показал тенденцию к некоторому переносу более легкоплавкого соединения в направлении движения зоны. Поэтому данные по составу, приводимые нами ниже при рассмотрении результатов термического анализа, могут иметь некоторые отклонения в сторону увеличения количества более тугоплавкого соединения — сурьмянистого алюминия.

Термический анализ сплавов системы дал результаты, резко отличающиеся от данных Кестера и Тома. На рис. 1 нанесены данные, полученные как нами, так и упомянутыми исследователями. Полученные нами данные говорят о том, что в исследуемой системе взаимодействие бинарных компонентов в условиях, приближающихся к равновесным, не имеет эвтектического характера, а приводит к образованию твердых растворов в широком интервале концентраций. Оказалось весьма удобным применение зонного выравнивания перед термическим анализом, что, насколько нам известно, еще никем не было использовано.

Образцы сплавов после зонной плавки в течение длительного времени оставлялись на воздухе с целью качественного сравнения их поведения

с поведением сурьмянистого алюминия, который на воздухе, как известно, разрушается. Оказалось, что с увеличением содержания в сплавах сурьмянистого галлия они становятся все более устойчивыми по отношению к действию воздуха обычной влажности. Особенно устойчивы (в течение 2 месяцев не наблюдалось никаких изменений полированной поверхности) образцы, содержащие больше половины сурьмянистого галлия.

В дальнейшем необходимо более полно исследовать диаграмму состояний с большим числом сплавов. Возможно, что при более совершенной гомогенизации линия солидуса несколько поднимется. Тем не менее, полученные данные однозначно решают вопрос о характере взаимодействия компонентов в данной системе: в ней, несомненно, имеет место образование твердых растворов в широком интервале концентраций. Имея в виду особенности структуры и типа связи данных веществ, а также характер изменения микротвердости, можно утверждать, что эти растворы являются твердыми растворами замещения. Мы предполагаем, что сплавы этой системы будут иметь практическое значение, так как сочетание физико-химических и электрических свойств в них должно быть значительно более выгодным, чем сочетание тех же свойств в исходных бинарных соединениях.

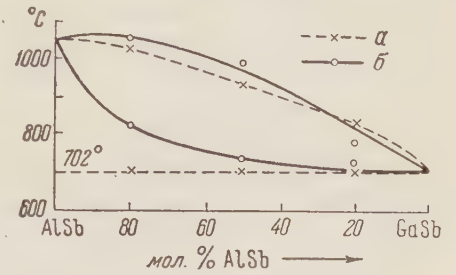


Рис. 1. Квазибинарный разрез AlSb — GaSb: *а* — по Кестеру и Тома, *б* — по нашим данным

Факт образования твердых растворов замещения в псевдобинарном разрезе AlSb — GaSb тройной системы Al — Sb — Ga вместе с данными по системам GaSb — InSb и AlSb — InSb, исследованным ранее ([2,3]), позволяет устранить противоречие, отмечаемое некоторыми авторами ([6,7]) в связи с обсуждением данных Кестера и Тома. Это противоречие состоит в том, что в системах того же типа с замещающимися компонентами, резко отличающимися по всем характеристикам (GaP — GaAs и InP — InAs), замещение происходит, а в системе AlSb — GaSb, где замещающиеся компоненты близки,— не происходит.

Пользуясь нашими данными, мы имеем возможность интерпретировать образование твердых растворов замещения в веществах типа $A^{III}B^{V}$ с единой точки зрения, сравнивая константы электросродства замещающихся элементов ([9]). Константа электросродства — характеристика, введенная Б. В. Некрасовым ([8]), дает представление об энергии остовов замещающихся элементов. Использование именно этой характеристики соответствует представлению о модели связи в веществах данной группы ([9]).

Имеющийся к настоящему времени материал по твердым растворам замещения в системах упомянутого типа сведен в табл. 1.

Таблица 1

Системы	Характер взаимодействия	Константы электросродства замещающихся элементов ккал/моль	Разности констант в % к меньшему значению	Источник
GaSb — InSb	Растворение в широком интервале концентраций	705—644	9,4	([2, 3])
AlSb — InSb		653—644	1,4	([3])
AlSb — GaSb		653—705	8,0	Наст. работа
GaAs — InAs		705—844	9,4	([2])
GaP — GaAs		1490—1433	3,6	([7])
InP — InAs		1490—1438	3,6	([7])
GaAs — GsSb	Отсутствие растворения в широком интервале концентраций	1438—1278	12,4	([2])
InAs — InSb		1438—1279	12,4	([2])

Рассмотрение данных табл. 1 дает возможность сделать заключение, что образование твердых растворов веществ типа $A^{III} B^{V}$ в широком интервале концентраций возникает тогда, когда относительная разница в константе электросродства замещающихся элементов не превышает 9,4%.

Несомненно, что кроме этого основного фактора на процесс замещения могут влиять и химическая природа не замещающегося элемента, чистота применяемых материалов и т. д.

В экспериментальной части работы принимали участие Н. К. Тахтарева и А. С. Борщевский.

Исследование проводилось в лаборатории проф. Б. Т. Коломийца, которому авторы выражают искреннюю признательность за постоянное внимание и интерес к работе.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Köster, B. Thoma, Zs. Metallkunde, **46**, 293 (1955). [2] Н. А. Горюнова, Н. Н. Федорова, ЖТФ, **25**, 1339 (1955). [3] И. Е. Горшков, Н. А. Горюнова, Журн. неорг. хим., № 4 (1958). [4] Н. А. Горюнова, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, в. 1, 120 (1957). [5] Б. П. Митренин, Н. Е. Трошин и др., Вопросы металлургии и физики полупроводников (Тр. 2 совещ. по полупроводниковым материалам), Изд. АН СССР, 1957, стр. 59. [6] H. Welker, Ergebn. exakt. Naturwiss., **29**, 275 (1956). [7] O. G. Folberth, Zs. Naturforsch., **10**-a, 6, 502 (1955). [8] Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1953, стр. 849. [9] Н. А. Горюнова, Автореферат докторской диссертации, Л., 1958.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

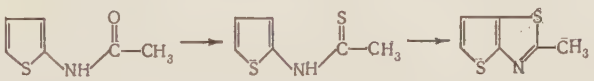
В. Г. ЖИРЯКОВ и И. И. ЛЕВКОЕВ

СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-4,5-ТИОФЕНО (2′,3′)ТИАЗОЛА

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 6 II 1958)

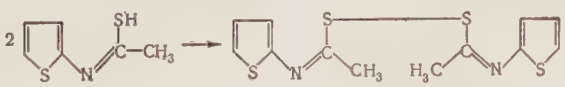
Изостерность групп —CH = CH—и—S— хорошо известна для производных тиазола и пиридина. Представляло значительный интерес проследить степень изостерности этих групп в ряду производных бензтиазола и тиофенотиазола гетероциклического основания, содержащего конденсированные кольца тиазола и тиофена.

В связи с этим было намечено провести синтез 2-метил-4,5-тиофено (2′,3′) тиазола. Для получения этого соединения, по аналогии с методами синтеза 2-метилбензтиазола ([1,2]), можно было исходить из α-амино-β-меркаптотиофена с последующим взаимодействием его с уксусной кислотой или ее производными или из тиоацетильного производного α-аминотиофена с дальнейшим окислением его железосинеродистым калием. Ввиду малой доступности α-амино-β-меркаптотиофена был выбран второй метод:



2-тиоацетиламинотиофен удалось синтезировать действием пятисернистого фосфора на 2-ацетиламинотиофен ([3]) в безводном бензоле при нагревании.

Однако первые попытки синтеза 2-метил-4,5-тиофено (2′,3′) тиазола путем окисления 2-тиоацетиламинотиофена в 4—8% растворе едкого натра железосинеродистым калием окончились неудачей., При этом было получено кристаллическое вещество с т. пл. 107—108°, которое, как оказалось, представляло собой дисульфид строения (I):



(I)

Следует отметить, что аналогичный результат наблюдался в свое время при попытке окисления α-тиоацетаминопиридина в таких же условиях ([4]). Лишь позднее 2-метил-4,5-пиридо-(2′,3′) тиазол был получен этим путем, по-видимому, при несколько измененных условиях окисления ([5]).

Изменение температурных условий окисления (от —2° до +6°) также не привело к желаемому результату. Можно было думать, что понижение концентрации едкого натра в реакционной смеси приведет к замедлению окисления водорода тиоацетамино-группы и различие в подвижности атома водорода при β-углеродном атоме кольца тиофена и изотиоацетаминогруппы уменьшится, в результате чего будет происходить образование искомого основания.

Действительно, при прибавлении раствора 2-тиоацетиламинотиофена в 2% водном растворе едкого натра к разбавленному раствору железосине-

родистого калия — наряду с дисульфидом нам удалось получить 2-метил-4,5-тиофено (2′, 3′) тиазол с выходом 10% от теоретического.

Полученное основание представляет собой бесцветное, постепенно желтеющее масло с т. кип. 102—104°/7 мм. Обладает характерным запахом хинолиновых оснований. Легко образует пикрат, йодметилат и йодэтилат.

Таблица 1

Основание	Т. кип. основания, °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С		
		пикрата	йодметилата	йодэтилата
2-метил-4,5-тиофено(2′,3′) тиазол	118—120/14	131—132	221—222	190—191
2-метилбензтиазол	118/18 ([6])	153,5 ([7])	218 ([8])	196 ([6])

Как видно из табл. 1, некоторые константы 2-метил-4,5-тиофено (2′,3′) тиазола и 2-метилбензтиазола, а также их производных достаточно близки между собой.

Экспериментальная часть

2-ацетиламинотиофен получался с выходом 53% от теоретического путем прибавления раствора едкого натра к смеси водной суспензии двойной оловянной соли хлоргидрата 2-аминотиофена и уксусного ангидрида. Т. пл. 159—160° (161—162° ([3])).

Исходная двойная соль 2-аминотиофена получалась восстановлением металлическим оловом в соляной кислоте 2-нитротиофена ([3]), который был синтезирован нитрованием тиофена азотной кислотой уд. в. 1,5 в лед. уксусной кислоте ([9]).

2-тиоацетиламинотиофен. К 250 мл безводного бензола постепенно прибавлялась при кипячении тонкоизмельченная смесь 20,3 г 2-ацетиламинотиофена и 10,0 г пятисернистого фосфора, после чего жидкость кипятилась 2 часа. Бензольный слой сливался, и смолистый остаток кипятился с бензолом (3 раза по 200 мл). Объединенные бензольные растворы встряхивались с 4% раствором едкого натра (5 раз по 230 мл). Полученные водные растворы при 3° подкислялись 50% уксусной кислотой до слабокислой реакции на лакмус. Осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой и высушивался. Выход 6,0 г (26,5%). Т. пл. 98—100°. После кристаллизации из этилового спирта — слегка желтоватые иглы с т. пл. 111—112°.

Найдено %: N 8,83,
$C_6H_7NS_2$. Вычислено %: N 8,91

2-метил-4,5-тиофено (2′,3′) тиазол. 23,6 г 2-тиоацетиламинотиофена растворялись при 45° в 700 мл 2% водного раствора едкого натра. Раствор прибавлялся при энергичном размешивании в течение 2 час. при 0° к раствору 100 г железосинеродистого калия в 900 мл воды, после чего размешивание при той же температуре продолжалось еще 2 часа. На другой день смесь тщательно экстрагировалась эфиром (2000 мл). Эфир отгонялся, и остаток подвергался перегонке с водяным паром. Основание экстрагировалось из дистиллата 500 мл эфира, эфирная вытяжка сушилась поташом, эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме. Выход 2,35 г (10,1%). Т. кип. 102—104°/7мм(118—120°/14 мм). Бесцветное, слегка желтеющее при хранении масло с характерным запахом.

Найдено %: N 8,97,
$C_6H_5NS_2$. Вычислено %: N 9,02

При охлаждении профильтрованной жидкости, оставшейся в колбе после отгонки основания, выпадал осадок дисульфида, который отфильтровы-

вался, промывался водой и высушивался. Вес 4,9 г. Т. пл. 103—105°. После кристаллизации из воды — слегка сероватые длинные иглы с т. пл. 107—108°. При его кипячении с разбавленной соляной кислотой происходило интенсивное выделение сероводорода и выпадение осадка серы.

Найдено %: N 8,70,
$C_{12}H_{12}N_2S_4$. Вычислено %: N 8,97

Пикрат — мелкие зеленовато-желтые призмы (из этилового спирта) с т. пл. 131—132°.

Найдено %: N 14,36,
$C_{12}H_8O_7N_4S_2$. Вычислено %: N 14,58

Йодметилат получался нагреванием основания с 1,25 моля йодистого метила на кипящей водяной бане в течение 5 час., после чего прибавлялось 0,5 моля йодистого метила, и нагревание продолжалось еще 6 час. Выход 75%. Слегка зеленоватые крупные призмы (из безводного этилового спирта) с т. пл. 221—222°.

Найдено %: N 4,63,
$C_7H_8NS_2J$. Вычислено %: N 4,71.

Йодэтилат получался нагреванием основания с 2 мол. йодистого этила на кипящей водяной бане в течение 15 час., после чего прибавлялось 0,5 моля йодистого этила и смесь нагревалась еще 7 час. Выход 66%. Слегка зеленоватые крупные призмы (из безводного этилового спирта) с т. пл. 190—191°.

Найдено %: N 4,47,
$C_8H_{10}NS_2J$. Вычислено %: N 4,50

Работа была проведена по предложению Н. Н. Свешникова, которому мы выражаем благодарность за участие в обсуждении полученных результатов.

Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фото институт

Поступило
30 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Hofmann, Ber., **13**, 1236 (1880). [2] P. Jacobson, Ber., **19**, 1072 (1886). [3] W. Steinkopf, Lieb. Ann., **403**, 17 (1914). [4] И. Л. Кнунянц, Д. А. Катренко, ЖОХ, **10**, 1167 (1940). [5] T. Takahashi, T. Jatsuka, J. Onuma, J. Pharm. Soc. Japan, **64**, 235 (1944); Chem. Abstr., **45**, 4717 (1951). [6] H. Nitzsche, L. Busch, H. Witzel, H. Gansau, Chem. Ber., **85**, 487 (1952). [7] Y. Mizuno, K. Watanabe, J. Pharm. Soc., Japan, **70**, 540 (1950); Chem. Abstr., **45**, 7111 (1951). [8] W. König, W. Meier, J. Prakt. Chem., **109**, 324 (1929). [9] Синтезы органических препаратов, **2**, ИЛ, 1949, стр. 381.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ,
Н. П. ЛИПИХИН и М. В. ТИХОМИРОВ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА МЕЖДУ СВОБОДНЫМ ГИДРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ И ВОДОЙ

В радиационной химии и в теории окислительных процессов большую роль как промежуточный продукт играет свободный гидроксильный радикал.

Несмотря на многочисленные исследования, о реакционной способности этого радикала имеются лишь скудные и противоречивые данные ([1–4]). Такое положение обусловлено, по-видимому, отсутствием метода получения свободного гидроксила в достаточных концентрациях и без примесей атомарного водорода или ионов тяжелых металлов.

Мы исследовали реакцию изотопного обмена $O^{16}H + H_2O^{18} = H_2O^{16} + O^{18}H$, используя озонид калия в качестве нового источника свободного гидроксильного радикала ([5,6]).

Разложение озонида калия водой происходит при комнатной температуре и при 0° мгновенно, с бурным выделением кислорода. При применении воды, обогащенной H_2O^{18}, реакция протекает по уравнениям:

$$KO_3 + H_2\overset{*}{O} = K\overset{*}{O}H + OH + O_2 \qquad (1)$$

$$OH + H_2\overset{*}{O} = \overset{*}{O}H + H_2O \qquad (2)$$

$$\overset{*}{O}H + \overset{*}{O}H = H_2\overset{*}{O} + \frac{1}{2}\overset{*}{O}_2 \qquad (3)$$

$$\overset{*}{O}H + \overset{*}{O}H = H_2\overset{*}{O}_2 \qquad (4)$$

Как показали исследования нашей лаборатории, скорость реакции диспропорционирования гидроксилов в 4—5 раз больше, чем скорость их димеризации.

Если скорость изотопного обмена кислорода между свободным гидроксилом и водой (уравнение (2)) не ничтожно мала по сравнению со скоростями реакций диспропорционирования и димеризации гидроксильных радикалов, то выделяющийся при разложении озонида калия водой газообразный кислород должен быть обогащен изотопом O^{18}. Проведенные опыты это подтвердили

Примененный препарат озонида калия имел следующий состав: KO_3 89,3%; KOH 8,4%; H_2O (в виде $KOH \cdot H_2O$) 2,3%.

Разложение навески озонида калия водой, содержащей 1,38% H_2O^{18}, проводилось в приборе, изображенном на рис. 1 *А*.

Реакционный сосуд *1* емкостью 35 см^3 снабжен магнитной мешалкой *2*, вращавшейся со скоростью 500 об/мин. Тонкостенный стеклянный капилляр *4*, диаметром 2,2 мм, к одному концу которого припаяна стеклянная палочка, предварительно в сухой камере наполнялся порошком озонида калия, взвешивался и запаивался.

Перед опытом капилляр с навеской припаивался к стеклянной трубке со свинцовым грузом *6*, подвешенной на тонкой шелковой нити к пробке шлифа *8*. В сосуд *1* вводился исходный раствор, после чего прибор посредством шлифа *9* присоединялся к части установки (рис. 1 *Б*), состоящей из газовой бюретки *11* и ампулы *12*, для отбора проб кислорода. Аппаратура позволяла проводить разложение озонида калия в атмосфере азота или в вакууме.

При вращении пробки шлифа *8* (рис. 1) груз и капилляр с порошком KO_3 опускались, и капилляр, достигая шероховатой поверхности вращающейся кварцевой оболочки мешалки, постепенно разрушался. Введение порошка озонида калия в раствор продолжалось обычно 3—5 мин.

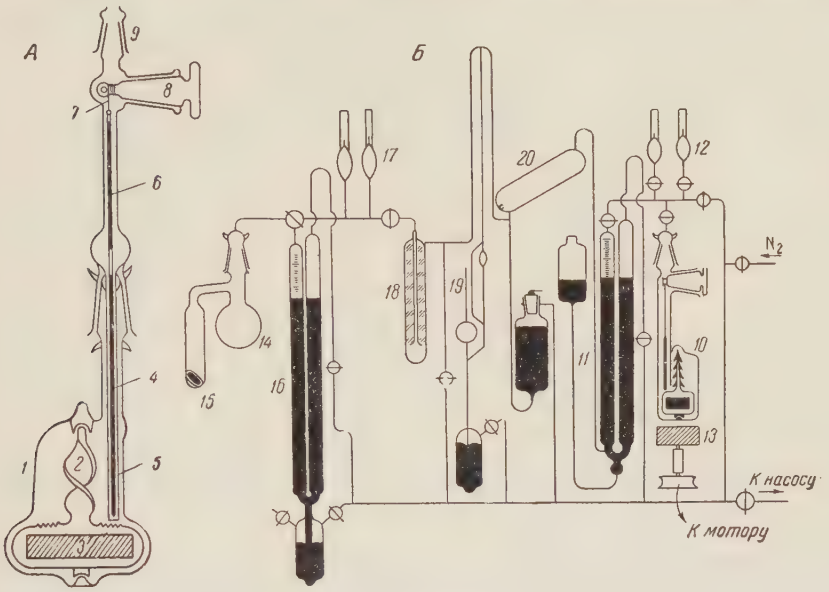


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *А* — прибор для разложения озонида калия водой: *1* — реакционный сосуд, *2* — кварцевая мешалка, *3* — магнит, *4* — капилляр с навеской KO_3, *5* — направляющая трубка, *6* — свинцовый груз, *7* — шелковая нить, *8* — пробка шлифа для опускания капилляра, *9* — шлиф. *Б*— установка для исследования изотопного состава кислорода при разложении KO_3 водой: *10* — прибор для разложения озонида калия водой; *11* и *16* — газовые бюретки, *12* и *17* — ампулы для отбора проб кислорода, *13* — вращающийся магнит, *14* и *15* — прибор для обезгаживания и разложения перекиси водорода, *18* — ловушка, *19* — Мак-Леод, *20* — насос Теплера

Выделяющийся кислород (в смеси с азотом) улавливался в газовой бюретке *11* и затем переводился в эвакуированные стеклянные ампулы *12* для масс-спектрометрического анализа. Анализ производился на масс-спектрометре типа Нира, подобном ранее описанному ([6]). Погрешность в определениях O^{18} не превышала $\pm 2\%$ от измеряемой величины. В качестве стандарта использовался баллонный кислород, в котором содержание O^{18} бралось равным 0,204%. Степень обмена относилась к общему количеству гидроксильных радикалов за вычетом количества, пошедшего на образование перекиси водорода (которая определялась 0,1 *N* раствором $KMnO_4$). В приведенных опытах на образование H_2O_2 уходило не более 15% гидроксильных радикалов.

В табл. 1 содержатся результаты определений изотопного состава кислорода, выделяющегося при разложении озонида калия тяжелой водой, и найденная степень обмена. Как видно из этих данных, степень обмена свободного гидроксильного радикала с водой составляет при $+20$ и $0°$ около 10% и не зависит от pH раствора. Эта независимость от pH раствора подтверждает, что обмен происходит действительно между свободным гидроксилом и водой, а не между гидроксилом и гидроксильными ионами.

При интерпретации относительно невысокой степени обмена необходимо учитывать, что эта реакция конкурирует с весьма быстрыми реакциями диспропорционирования и димеризации свободных гидроксильных радикалов.

Таблица 1

Изотопный обмен свободного гидроксила с водой, содержащей 1,38% H_2O^{18}

Навеска озонида калия, мг	Исходный раствор	pH конечного раствора	Количество образовавшегося OH, м. мол.	Количество выделившегося кислорода, см³ (0°,760 мм	Содержание O^{18} в выделившемся кислороде, ат. %	Степень изотопного обмена, %
		При температуре 20°				
217,3	10 см³ H_2O^*	13,4	2,23	62,4	0,226	8,9
191,3	10 см³ H_2O^*	13,3	1,96	56,3	0,226	9,5
157,0	35 см³ H_2O^*	12,7	1,61	44,3	0,229	11,0
161,8	10 см³ H_2O^*+ +0,17 г H_2SO_4 [1]	0,8	1,66	48,0	0,227	9,8
163,5	35 см³ H_2O^*+ +0,60 г H_2SO_4	0,5	1,67	46,1	0,226	10,3
				В среднем		9,9±1
134,6	35 см³ H_2O	12,7	1,54	41,9	0,204 [2]	
		При температуре 0°				
179,6	35 см³ H_2O^*	12,8	1,84	50,0	0,229	10,5
155,0	35 см³ H_2O^*	12,7	1,59	43,5	0,227	9,8
171,1	35 см³ H_2O^*+ +0,60 г H_2SO_4	0,5	1,75	47,6	0,231	12,8
165,1	35 см³ H_2O^*+ +0,60 г H_2SO_4	0,5	1,69	45,3	0,226	10,6
				В среднем		10,9±1

[1] Здесь и далее 0,35 N H_2SO_4.

[2] Этот контрольный опыт показал, что при разложении озонида калия дважды дистиллированной водой выделяемый кислород имеет нормальный изотопный состав.

Представляло также интерес определить изотопный состав кислорода в образующейся перекиси водорода. При этом можно было ожидать в несколько раз большее обогащение перекиси водорода изотопом O^{18}, чем в кислороде, выделяемом непосредственно при разложении KO_3 тяжелой водой, так как молекулярный кислород, составляющий более $^4/_5$ всего кислорода (уравнение (1)), не обменивается с водой.

Проведенные опыты полностью подтвердили этот прогноз. При этом затрудняющим обстоятельством явилось малое количество перекиси водорода, образующейся в условиях наших опытов. В этих опытах разложение KO_3 водой, содержавшей 1,57—3,00% H_2O^{18}, проводилось в приборе с магнитной мешалкой, подобном описанному выше, но емкостью 10 см³.

После разложения озонида калия водой образовавшаяся перекись водорода определялась из части раствора титрованием 0,1 N раствором $KMnO_4$. Другая часть реакционного раствора (7 см³) переносилась из прибора *10* в колбочку *14*, и в ампулу *15* помещалось 3 см³ подкисленного 0,16 N раствора сульфата церия. Предварительное обезгаживание растворов проводилось попеременным замораживанием и размораживанием их в вакууме (0,01 мм рт. ст.). Затем в системе, с помощью насоса Теплера *20* создавался вакуум в $1—3\cdot10^{-3}$ мм рт. ст., после чего перекись водорода при комнатной температуре перегонялась из раствора в ампулу *15*, помещенную в сосуд Дьюара с твердой углекислотой.

По окончании перегонки система снова откачивалась до 10^{-3} мм рт. ст., содержимое ампулы *15* размораживалось, и перекись водорода разлагалась сульфатом церия; реакция идет по уравнению:

$$2Ce^{4+} + H_2O_2^* = 2Ce^{3+} + 2H^+ + O_2^*. \qquad (5)[1]$$

Выделившийся кислород переводился в ампулы *17* для масс-спектрометрического анализа.

В табл. 2 приведены данные об изотопном составе кислорода перекиси водорода. Из этих данных вытекает, что у кислорода перекиси водорода

[1] Установлено, что при этой реакции кислород выделяется количественно из перекиси водорода и его изотопный состав не зависит от изотопного состава воды ([4], [7], [8]).

Таблица 2

Изотопный состав кислорода в перекиси водорода, образующейся при разложении озонида калия водой, обогащенной H_2O^{18} при 0° [1]

№ опыта	Навеска KO_3, мг	Исходный раствор (H_2O^*)	pH конечного раствора	Колич. образовавшегося OH, ммол	Колич. кислорода, выделившегося при разлож. KO_3 водой, см³ (0°,760 мм)	Содержание O^{18} в выделившемся кислороде, ат. %	Колич. кислорода, выделившегося при разлож. H_2O_2, см³ (0°,760 мм)	Степень использования гидроксила на образование H_2O_2, %	Содержание O^{18} в кислороде H_2O_2, ат. %
32	257,1	6 см³ 0,99 *N* H_2SO_4	0,3	2,60	70,8	0,221	1,14	3,9	0,273
34	199,2	8 см³ 0,38 *N* H_2SO_4	1,0	1,81	50,2	0,225	1,51	7,4	0,250
35	159,6	8 см³ 0,38 *N* H_2SO_4	0,8	1,48	39,8	0,221	1,28	7,7	0,248
50	233,1	10 см³ 0,58 *N* H_2SO_4	0,5	2,33	64,3	0,227	1,15	9,8	0,262
51	256,9	То же	0,5	2,57	71,4	0,222	1,35	10,4	0,252
52	283,9	„ „	0,6	2,89	78,2	0,216	1,81	12,8	0,249
56	253,1	„ „	0,6	2,53	69,9	0,216	1,49	11,8	0,259
57	252,7	10 см³ 0,54 *N* H_2SO_4	0,6	2,52	68,7	0,224	1,23	11,8	0,246

[1] В опыте № 32 применялась вода, содержавшая 1,57% H_2O^{18}, в опытах №№ 34, 35, 56 и 57—2,78% H_2O^{18}, в опытах №№ 51 и 52—3,00% H_2O^{18}.

Обогащение изотопом O^{18} было в 2,2—4,7 раза (или в среднем в 3 раза) больше, чем у кислорода, выделившегося непосредственно при разложении озонида калия водой.

Отклонение найденной степени обогащения от вычисленной (расчет требовал увеличения не в 3 раза, а в 5—5,5 раза) следует отнести за счет погрешностей, обусловленных весьма малыми количествами кислорода (1—2 см³), выделяемого из перекиси водорода в условиях наших опытов, трудностью полного обезгаживания растворов H_2O_2 и др.

Полученные результаты подтверждают, что при разложении озонида калия водой перекись водорода действительно образуется из свободных гидроксильных радикалов.

Рассматривая вопрос о характере диффузии свободного гидроксила при радиолизе воды, Дейнтон ([3]), на основании неопубликованных опытов, показавших отсутствие быстрого обмена между свободным гидроксильным радикалом и водой, пришел к выводу о том, что этот радикал диффундирует по нормальному механизму, а не по механизму Гроттгуса.

Наши опыты, обнаружившие весьма быстрый обмен, приводят к противоположному выводу и указывают на наличие взаимодействия свободных гидроксильных радикалов с водой в духе взглядов Гроттгуса.

Этот результат представляется существенным для понимания реакционной способности свободного гидроксильного радикала.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило 18 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. L. Forchheimer, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3705 (1952). O. L. Forchheimer, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2090 (1954). [3] F. S. Dainton, Ann. Rep. Progr. Chem., **45**, 27 (1948). [4] E. S. Hart, S. Gordon, D. Hutchison, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6165 (1953). [5] И. А. Казарновский, Г. П. Никольский, Т. А. Аблецова, ДАН, **64**, 69 (1949); P. Whaley, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **73**, 79 (1951). [6] И. А. Казарновский, З. А. Багдасарьян, Н. П. Липихин, Новый источник свободного гидроксила в растворах. Сообщение на Всесоюзном совещании по химической кинетике 23 июля 1955 г. (готовится к печати). [7] Б. В. Оттесен, Л. М. Гольдин, М. И. Меньшиков, Т. М. Кукавадзе, Вопр. мед. хим., **2**, 79 (1950). [8] A. E. Cahill, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2312 (1952). [9] M. Dole, De Forest, P. Rudd, Cordon, R. Muchow, E. Comte, J. Chem. Phys., **20**, 961 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

Л. М. КОВБА, Е. А. ИППОЛИТОВА, Ю. П. СИМАНОВ
и член-корреспондент АН СССР Викт. И. СПИЦЫН

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В литературе имеются сведения о структурах моноуранатов магния (1), кальция (2), стронция (2), бария (3) и β-$UO_2(OH)_2$ (4). В структурах моноуранатов магния, бария и β-$UO_2(OH)_2$ несколько искаженные октаэдры UO_6 образуют либо псевдотетрагональные слои (уранат бария, β-$UO_2(OH)_2$), либо цепочки (уранат магния) состава $(UO_2)O_2$. Гексагональные слои состава $(UO_2)O_2$ имеются в структурах моноуранатов кальция и стронция. В этом случае атомы урана окружены кислородными атомами по вершинам несколько искаженного куба. В структурах моноуранатов лития, натрия и калия также были найдены гексагональные или псевдогексагональные слои, аналогичные имеющимся в моноуранате кальция (5), однако более подробных сведений о структурах моноуранатов щелочных элементов не опубликовано. Какие-либо экспериментальные данные о структурах диуранатов отсутствуют.

Нами были получены монокристаллы нормальных уранатов лития (α-модификация), натрия (β-модификация), диуранатов натрия, калия и рубидия. Указанные соединения изучены методами Лауэ, качания и порошка: α-Na_2UO_4, K_2UO_4, Rb_2UO_4 и Cs_2UO_4, монокристаллы которых получить не удалось, были изучены методом порошка. Во всех случаях интенсивность отражений определялась визуально по десятибалльной системе из дебаеграмм. Все данные приведены в ангстремах.

Таблица 1

Некоторые рентгенографические данные для моно- и диуранатов щелочных элементов

Соединение	Пространственная группа	a	b	c	Z	$\rho_{рент}$	$\rho_{пикн}$
α - Li_2UO_4	$Fmmm$	6,06	5,13	10,52	4	6,43	6,13*
α - Na_2UO_4	$Cmmm$	9,74	5,72	3,49	2	5,94	—
β - Na_2UO_4	$Fmmm$	5,97	5,795	11,68	4	5,73	5,51*
K_2UO_4	$I\,4/mmm$	4,335	—	13,10	2	5,15	4,66*
Rb_2UO_4	$I\,4/mmm$	4,345	—	13,83	2	6,02	5,42
Cs_2UO_4	$I\,4/mmm$	4,38	—	14,79	2	6,65	6,04
$Na_2U_2O_7$	$R\bar{3}\,m$	3,93	—	17,76	½**	6,17	—
$K_2U_2O_7$	$R\bar{3}\,m$	3,98	—	19,67	½**	6,15	6,12
$Rb_2U_2O_7$	$R\bar{3}\,m$	4,00	—	20,77	½**	6,57	—

* В литературе (7) для Li_2UO_4, Na_2UO_4 и K_2UO_4 приводятся данные (соответственно) 6,61; 5,06; 4,98. Две последние цифры занижены, первая, по-видимому, завышена.
** Для ромбоэдрической ячейки.

В табл. 1 помещены значения параметров решеток изученных уранатов, их пространственные группы, значения плотности, рассчитанные из рентгенографических данных и определенные пикнометрически.

Для определения структур указанных уранатов нами был использован метод проб с привлечением геометрических и кристаллохимических со-

ображений. Расчет интенсивностей подтверждает описанные ниже структуры.

В структурах α-Li_2UO_4, β-Na_2UO_4, K_2UO_4, Rb_2UO_4 и Cs_2UO_4 найдены тетрагональные или псевдотетрагональные слои $(UO_2)O_2$, аналогичные имеющимся в структурах $BaUO_4$ и β-$UO_2(OH)_2$ ([3],[4]). Атомы щелочных элементов располагаются между слоями.

Нормальные уранаты калия, рубидия и цезия изоструктурны K_2NiF_4 ([6]): 2U в (*a*); $4Me^{I}$ в (*e*); $4O_I$ в (*e*); $4O_{II}$ в (*c*) (здесь и далее O_I — кислород, входящий в уранильную группировку). Значения параметров Z^{I}_{Me} (Me — щелочной элемент) и Z_{O_I}, а также величины межатомных расстояний U — O, Me^{I} — O и кратчайших расстояний O — O приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые сведения о структурах α-Li_2UO_4, β-Na_2UO_4, K_2UO_4, Rb_2UO_4 и Cs_2UO_4

Соединение	Z_{O_I}	Z^{I}_{Me}	U — $2O_I$	U — $4O_{II}$	$^{I}Me - O_I$	$^{I}Me - 4O_{II}$	$^{I}Me - 4O_I$	O — O[1]
α-Li_2UO_4	0,18	0,39[2]	1,89	1,98	2,14	2,32	2,65—3,1	2,56
	0,18	—[3]	1,89	1,98	—	2,63[4]	2,12	2,56
β-Na_2UO_4	0,165	0,38	1,93	2,12	2,52	2,52	2,96—3,04	2,88
K_2UO_4	0,145	0,36	1,90	2,17	2,82	2,84	3,07	2,86
Rb_2UO_4	0,138	0,354	1,91	2,17	2,99	2,97	3,07	2,87
Cs_2UO_4	0,129	0,344	1,91	2,19	3,18	3,18	3,16	2,89

[1] Кратчайшее расстояние. [2] Li в 8 (*i*). [3] Li в 8 (*f*). [4] Li — $2O_{II}$.

Структура β-Na_2UO_4 представляет собой ромбически искаженную структуру типа K_2NiF_4: 4U в (*a*); 8Na в (*i*); $8O_I$ в (*i*); $8O_{II}$ в (*e*). Значения параметров Z_{Na}, Z_{O_I} и межатомных расстояний приведены в той же табл. 2. В уранате лития возможно и несколько иное расположение атомов щелочного элемента, чем в β-Na_2UO_4, а именно, 8Li в (*f*). Расположение остальных атомов в β-Na_2UO_4 и α-Li_2UO_4 совпадает. В табл. 2 приведены данные для обоих вариантов расположения атомов лития.

В структуре α-Na_2UO_4 имеются бесконечные цепочки из октаэдров UO_6, соединенных общими ребрами. 2U в (*a*); 4Na в (*f*); $4O_I$ в (*i*) с $y = 0{,}195$; $4O_{II}$ в (*h*) с $x = 0{,}245$; U — $2O_I$ = 1,90; U — $4O_{II}$ = 2,24; Na — $2O_{II}$ = 2,44; Na — $4O_I$ = 2,32; кратчайшее расстояние O — O равно 2,73.

Описанные выше структуры моноуранатов лития, натрия и калия отличны от структур этих соединений, изучавшихся Захариасеном ([5]).

Структуры диуранатов натрия, калия и рубидия являются дефектными структурами типа $CaUO_4$: U в (*a*); Me^{I} в (*b*); $2O_I$ и $1^1/_2O_{II}$ в (*c*). Параметры X_{O_I} и $X_{O_{II}}$, вместе со значениями межатомных расстояний, приведены в табл. 3. В этих структурах обнаружены гексагональные слои состава $UO_{3,5}$.

Таблица 3

Некоторые сведения о структурах диуранатов натрия, калия и рубидия

Соединение	X_{O_I}	$X_{O_{II}}$	U — $2O_I$	U — $6O_{II}$	$^{I}Me - 6O_I$	$^{I}Me - 2O_{II}$
$Na_2U_2O_7$	0,108	0,357	1,92	2,35	2,50	2,54
$K_2U_2O_7$	0,098	0,357	1,93	2,38	2,67	2,81
$Rb_2U_2O_7$	0,093	0,355	1,93	2,39	2,78	3,01

Атомы кислорода могут быть частично замещены на фтор с образованием фтороуранатa, например, $NaUO_3F$, также изоструктурного $CaUO_4$. При прокаливании на воздухе $NaUO_3F$ постепенно переходит в диуранат натрия. Образцы все время остаются однофазными, так что, вероятно, между фтороуранатом и диуранатом натрия существует непрерывная область твердых растворов.

Восстановлением диуранатов натрия и калия при 450—500° нами были получены уранаты (V) натрия и калия состава $\overset{I}{Me}UO_3$, которые были изучены методом порошка. Оба соединения относятся к структурному типу перовскита. Для $NaUO_3$ $a\sin\beta = b = c\sin\beta = 4{,}129 \pm 0{,}002$; $\beta = 88°36' \pm 6'$; $\rho_{рент} = 7{,}38$; для KUO_3 $a = 4{,}290 \pm 0{,}001$; $\rho_{рент} = 6{,}85$. На примере KUO_3 показано, что уранаты (V) имеют узкую область гомогенности (постоянная решетки не меняется как в присутствии избытка калия (при восстановлении K_2UO_4), так и в случае его недостатка — последние образцы наряду с KUO_3 всегда содержали двуокись урана). Уранаты (V) легко растворяются в азотной и медленно — в уксусной кислоте. Таким образом, уранаты (V) не являются аналогами «вольфрамовых бронз». При восстановлении Li_2UO_4 и Na_2UO_4 уранатов (V) не образуется в согласии с данными Рюдорфа и Лейтнера [7]. В результате восстановления Rb_2UO_4 образуется Rb_2UO_3 с параметром кубической псевдоячейки $d = 4{,}316$. Cs_2UO_4 при восстановлении не дает уранатов (V) или (IV).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **7**, 783 (1954). [2] W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **1**, 281 (1948). [3] S. Samson, L. G. Sillen, Ark. Kemi. Min., Geol., 25A, 21, 16 (1947). [4] G. Bergström, G. Lundgren, Acta Chem. Scand., **10**, 673 (1956). [5] W. H. Zachariasen, Manh. Prakt. Rep., CP — 2611, 14 (цит. по Acta Cryst., **7**, 795 (1954)). [6] D. Balz, K. Plieth, Zs. Elektrochem., **59**, 545 (1955). [7] W. Rüdorff, H. Leutner, Zs. anorg. Chem., **292**, 193 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

Академик И. Н. НАЗАРОВ и А. А. АХРЕМ

ВВЕДЕНИЕ ДИОКСИКАРБОНОВОЙ, ГЛИЦЕРИНОВОЙ И ОКСИАЦЕТОНОВОЙ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В ОРТО-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОН И СТЕРЕОХИМИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ СОЕДИНЕНИЙ

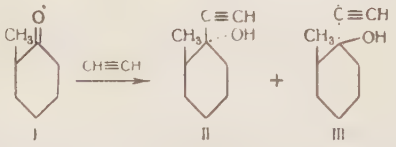
Недавно ([1]) мы описали несколько методов введения окисленных боковых цепей в циклические соединения на основе доступных ацетиленовых спиртов и их производных. Как известно, введение диоксиацетоновой боковой цепи составляет важную задачу в проблеме полного и частичного синтеза кортикостероидов вообще и кортизона и его аналогов в частности.

Изучая реакцию присоединения бромноватистой кислоты к третичным ацетиленовым спиртам и их ацетатам, мы впервые ([1]) обнаружили, что эта реакция в случае трет.-ацетиленовых спиртов протекает аномально и приводит к получению непредельных дибромидов вместо ожидаемых дибромкетолов.

В настоящем сообщении мы кратко излагаем результаты наших исследований по введению окисленной боковой цепи в орто-метилциклогексанон (I).

При конденсации кетона I с ацетиленом под давлением ([2]) в присутствии порошкообразного едкого кали с высоким выходом образуется 2-метил-1-этинилциклогексанол в виде двух эпимеров: кристаллического (II) с т. пл. 56—57° и жидкого (III) с т. кип. 75°/15 мм, n_D^{20} 1,4770. Соотношение эпимеров равно 3 : 2 и зависит, по-видимому, от условий синтеза ([3]).

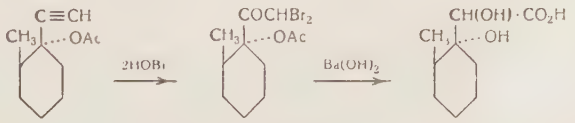
Ранее ([4]) нами было показано, что кристаллический ацетиленовый спирт (II) имеет цис-конфигурацию, а жидкий (III)—представляет собой его транс-изомер.



I II III

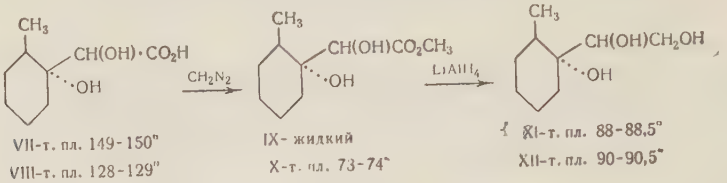
При ацетилировании спиртов II и III избытком уксусного ангидрида с высоким выходом образуются ацетаты IV и V соответственно.

При действии на цис-ацетат IV бромноватистой кислоты имеет место нормальная реакция присоединения по тройной связи и с выходом 95% образуется кристаллический ацетат цис-1-(ω-дибромацетил)-2-метилциклогексанола (VI).



IV VI-т. пл. 90-90,5° VII-т. пл. 149-150°
VIII-т. пл. 128-129°

При действии водного раствора гидрата окиси бария на ацетат цис-дибромкетола (VI) происходит описанная нами ранее ([1]) внутримолекулярная перегруппировка, и при этом образуется с выходом около 50% смесь двух изомерных диоксикарбоновых кислот (VII и VIII), которые отличаются между собой конфигурацией вторичного гидроксила. Кислота VII образуется в преобладающем количестве. Кислоты VII и VIII при действии на них эфирного раствора диазометана дают метиловые эфиры IX и X, при восстановлении которых алюмогидридом лития образуются триолы XI и XII.



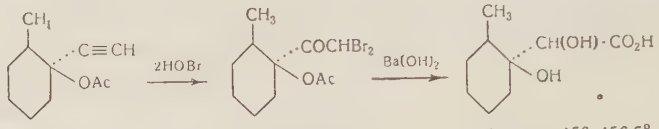
VII-т. пл. 149-150°
VIII-т. пл. 128-129°

IX- жидкий
X-т. пл. 73-74°

XI-т. пл. 88-88,5°
XII-т. пл. 90-90,5°

Проба смешения изомерных триолов XI и XII плавится при 50—55°.

Аналогичные превращения были осуществлены и с транс-ацетатом V.



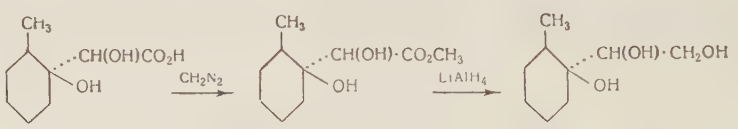
V

XIII

XIV-т. пл. 156-156,5°
XV-т. пл. 109-110°

В описанных выше условиях был получен транс-дибромкетол (XIII), при действии на который гидрата окиси бария образуется с выходом 50% смесь двух изомерных транс-диоксикислот (XIV и XV) с т. пл. 156—156,5° и 109—110°, соответственно.

Транс-кислоты XIV и XV были превращены в их метиловые эфиры XVI и XVII, при восстановлении которых алюмогидридом лития получены триолы XVIII и XIX:



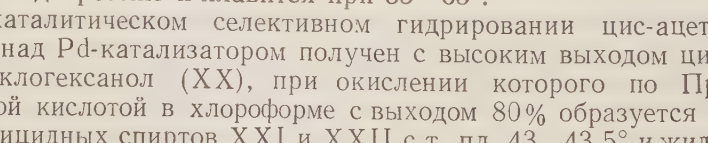
XIV-т. пл. 156-156,5°
XV-т. пл. 109-110°

XVI-т. пл. 91-91,5°
XVII-т. пл. 53-54°

XVIII-т. пл. 125-125,5°
XIX-т. пл. 88-88,5°

Проба смешения триолов XI и XIX, имеющих одинаковую т. пл. 88—88,5° дает резкую депрессию и плавится при 55—65°.

При каталитическом селективном гидрировании цис-ацетиленового спирта II над Pd-катализатором получен с высоким выходом цис-2-метил-1-винилциклогексанол (XX), при окислении которого по Прилежаеву перуксусной кислотой в хлороформе с выходом 80% образуется смесь изомерных глицидных спиртов XXI и XXII с т. пл. 43—43,5° и жидкий, соответственно. Глицидный спирт XXII выделен в большем количестве.



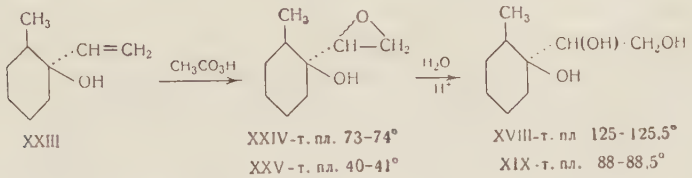
XX

XXI-т. пл. 43-43,5°
XXII- жидкий

XI-т. пл. 88-88,5°
XII-т. пл. 89-90°

Глицид XXI с т. пл. 43—43,5° при нагревании с подкисленной водой гладко гидролизуется в описанный выше триол (XI) с т. пл. 88—88,5°. При гидролизе глицида XXII выделено небольшое количество описанного выше триола XII с т. пл. 89—90°. Идентичность веществ подтверждалась пробами смешения.

При окислении транс-2-метил-1-винил-циклогексанола (XXIII) перуксусной кислотой в хлороформе выделены два кристаллических глицидных спирта (XXIV и XXV), эпимерных по асимметрическому углеродному атому окисленной боковой цепи. Глицид XXIV выделен в большем количестве:



XXIII

XXIV - т. пл. 73-74°

XXV - т. пл. 40-41°

XVIII - т. пл 125-125,5°

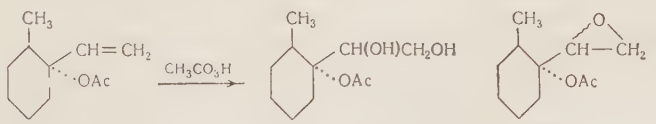
XIX - т. пл. 88-88,5°

При гидролизе глицида XXIV подкисленной водой с хорошим выходом образуется описанный выше триол XVIII с т. пл. 125—125,5°, полученный также восстановлением эфира транс-диоксикислоты XVI при помощи алюмогидрида лития. Глицид XXV при действии на него подкисленной воды гидролизуется с образованием триола XIX с т. пл. 88—85°, который не был получен восстановлением эфира диоксикислоты XVII. Как следует из экспериментальных результатов, окисление непредельных спиртов XX и XXIII перуксусной кислотой протекает не строго избирательно и приводит к получению всех предсказываемых теорией изомеров глицидных спиртов (XXI, XXII, XXIV и XXV). Смесь глицидов XXI с т. пл. 43—43,5° и XXV с т. пл. 40—41° плавится при комнатной температуре.

При каталитическом селективном гидрировании над Pd-катализатором цис-ацетата IV и транс-ацетата V получены ацетаты цис-2-метил-1-винилциклогексанола (XXVII) и транс-2-метил-1-винилциклогексанола (XXVIII), соответственно.

При окислении цис-ацетата XXVII перуксусной кислотой образуется смесь двух эпимерных моноацетатов триолов (XXIX и XXX) с т. пл. 99—100° и 57—58°.

Нормальные продукты реакции окисления — ацетаты глицидного спирта XXXI — при этом не выделены.



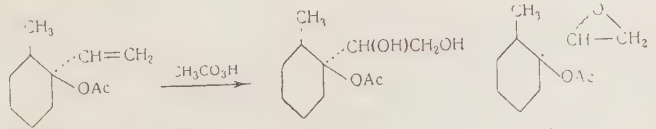
XXVII

XXIX - т. пл. 99-100°

XXX - т. пл. 57-58°

XXXI

Путем щелочного гидролиза ацетатов XXIX и XXX было показано, что они содержат одну ацетильную группу. При этом из продуктов гидролиза ацетата XXIX с т. пл. 99—100° был выделен описанный выше триол XI с т. пл. 88°. Ацетат XXX с т. пл. 57—58° дал при омылении описанный выше триол XII с т. пл. 90—90,5°. Подобный же результат получен и при окислении транс-ацетата XXVIII:



XXVIII

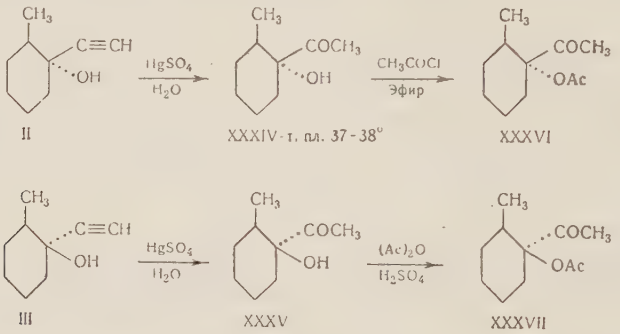
XXXIII

XXXII

В этом случае вместо ожидаемого ацетата глицидного спирта XXXII выделена жидкая смесь моноацетатов изомерных триолов XXXIII, при гидролизе которой получены два триола (XIX и XXVI) с т. пл. 86—87° и 111—112°, соответственно. Триол XXVI выделен в большем количестве.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что окисление ацетатов третичных виниловых спиртов перуксусной кислотой, в отличие от окисления соответствующих виниловых спиртов и ацетатов аллильных спиртов, протекает иначе и не приводит к получению нормальных продуктов окисления — ацетатов глицидных спиртов ([1]).

Конформационный анализ ([5]), как известно, позволяет связать стереохимию молекулы с ее реакционной способностью. Представляло поэтому интерес на примере эпимерных ацетиленовых спиртов II и III изучить реакцию гидратации тройной связи, а также ацетилирование третичного гидроксила с целью установления зависимости скорости реакции от экваториального или аксиального расположения заместителя. При гидратации цис-спирта II в метанольном растворе в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты образуется почти с количественным выходом цис-α-кетол XXXIV с т. пл. 37—38° ([6]). Транс-спирт III гидратируется в жидкий транс-α-кетол XXXV с несколько большей скоростью, но с меньшим выходом.



Более резкое отличие наблюдается в реакции ацетилирования гидроксильной группы эпимерной пары α-кетолов XXXIV и XXXV. При этом цис-α-кетол XXXIV ацетилируется в мягких условиях путем кипячения с избытком хлористого ацетила в эфире. Транс-α-кетол XXXV ацетилируется только при действии уксусного ангидрида в присутствии концентрированной серной кислоты. При этом образуются ацетаты XXXVI и XXXVII почти с количественными выходами. Полученный результат свидетельствует о том, что в цис-α-кетоле XXXIV третичный гидроксил имеет, по-видимому, экваториальную конфигурацию, а в транс-α-кетоле XXXV последний занимает аксиальное положение ([7]). Этот вывод находится в согласии с данными, полученными недавно при изучении спектров комбинационного рассеяния света ([8]).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, ЖОХ, **26**, 1186 (1956). [2] И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ, **23**, 1900 (1953). [3] J. D. Billimoria, J. Chem. Soc., **1953**, 2626. [4] И. Н. Назаров, А. В. Камерницкий, А. А. Ахрем, ЖОХ, **28**, в. 6 (1958). [5] N. Orloff, Chem. Rev., **54**, 347 (1954); D. Barton, R. Cookson, Quart. Rev., **10**, 44 (1956); И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Усп. хим., **26**, 3 (1957). [6] И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, ЖОХ, **28**, в. 7 (1958). [7] I. Pasqual, J. Sistare, A. Regas, J. Chem. Soc., **1939**, 1943. [8] М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, И. Н. Назаров, ДАН, **117**, № 3, (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, И. Ф. ЛУЦЕНКО и Р. М. ХОМУТОВ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛОВОГО СПИРТА

Наиболее интересной особенностью α-мономеркурированных карбонильных соединений является их способность к двойственному (по С и по О) реагированию и образованию двух рядов производных. В первом случае образуются продукты реакции, соответствующие прямой замене атома ртути, во втором случае реакция проходит с переносом реакционного центра молекулы, вследствие ярко выраженного сопряжения Hg —C- и C—O-связей (σ — π-сопряжение) ([1-4]).

В настоящей статье мы сообщаем о новой группе изученных нами реакций мономеркурированных карбонильных соединений, также протекающих с переносом реакционного центра. Описываемые ниже реакции позволяют осуществить легкий переход от С-металлических производных карбонильных соединений к их О-металлическим производным и, в частности, получить с высокими выходами металлические производные простейшего энола — винилового спирта.

Частично эти результаты были нами доложены в 1955 г. в Цюрихе на 14 Международном конгрессе по теоретической и прикладной химии.

Для получения винилатов лития и натрия мы провели опыты по расщеплению мономеркурированного ацетальдегида металлическим литием и натрием в бензоле и толуоле. Эти попытки к успеху не привели, так как даже при многочасовом кипячении не наблюдалось расщепления Hg — С-связи.

Винилаты лития и натрия в индивидуальном состоянии были нами выделены при расщеплении Hg — С-связи ртутных производных альдегидов и кетонов растворами щелочных металлов в жидком аммиаке:

$$Hg(CH_2CHO)_2 + Li/NH_3 \rightarrow Li/Hg + 2CH_2 = CHOLi.$$

Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Винилат лития растворим в эфире и бензоле; винилат натрия ни в эфире, ни в бензоле не растворим.

Состав и строение полученных соединений были доказаны анализами, титрованием навески кислотой, гидролизом до ацетальдегида. И.-к. спектр винилата лития также подтвердил данные о строении этого соединения. В и.-к. спектре отсутствует полоса, характеризующая карбонильную группу, и имеется полоса при 1600 $см^{-1}$, характеризующая двойную связь.

В результате разработки нами простых методов синтеза меркурбисацетальдегида ([5]) и легкого расщепления этого соединения щелочными металлами в жидком аммиаке сделались доступными не описанные до этого простейшие металлические эноляты.

Уже в одной из первых статей о реакциях мономеркурированных карбонильных соединений ([2]) мы указали на вероятность образования алкоголята винилового спирта при реакции бромистого фенилмагния с броммеркурацетальдегидом по уравнению

$$BrHgCH_2CHO + C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5HgBr\downarrow + CH_2 = CHOMgBr.$$

Также с образованием энолятов связаны наши неудачные попытки осуществить реакцию симметризации α-галогенмеркуркетонов такими симметризующими агентами, как йодистый калий, йодистый натрий, роданистый калий, тиосульфат натрия и др. ([6]); во всех этих случаях вместо симметризации мы наблюдали крайне легкий гидролиз Hg — С-связи.

В настоящее время мы считаем, что расщепление Hg — C-связи при попытках симметризации ртутных солей альдегидов и кетонов действием различных комплексообразователей проходит через промежуточное образование энолята:

$$ClHgCH_2CHO + 4NaJ \rightarrow Na_2HgJ_4 + NaCl + [CH_2 = CHONa].$$

Последний в водной среде легко гидролизуется, освобождая альдегид (или соответственно кетон). В аналогичных условиях происходит разрыв Hg — C-связи в эфирах меркурированных карбоновых кислот. Ярко выраженное в случае ртутных производных карбонильных соединений $\sigma - \pi$ сопряжение позволяет провести расщепление Hg — C-связи в этих веществах даже такими слабыми комплексообразователями, как хлористый калий. Водные растворы меркурбисацетальдегида на холоду медленно, а при нагревании быстро полностью разлагаются 10% раствором хлористого калия.

$$Hg(CH_2CHO)_2 + KCl \rightarrow ClHgCH_2CHO + [CH_2 = CHOK] \xrightarrow{H_2O} CH_3CHO + KOH.$$

Образующиеся при таком распаде ртутноорганическая соль и карбонильное соединение в условиях щелочности среды дают аморфные, ни в чем не растворимые осадки, как это ранее было найдено Рейнольдсом (7), Нефом (8) и др.

Для выделения металлических производных винилового спирта обменной реакцией галогенида металла с галогенмеркурацетальдегидом мы исключили водную среду и провели реакцию между безводным хлорным железом и хлормеркурацетальдегидом в сухом ацетоне.

Состав и строение полученного нами при этом оксихлорида винилата железа CH_2-CHOFe(OH)Cl были доказаны анализами и озонированием*.

Попытки алкилирования и ацилирования винилатов лития и натрия в различных условиях с помощью бромистого бутила, галоидных аллилов, диметилсульфата, хлористого бензоила и др. к успеху не привели вследствие легко наступающего сильного осмоления реакционной смеси. Эти неудачи, очевидно, связаны с действием винилатов щелочных металлов на ожидаемые продукты реакции — альдегиды:

$$CH_2 = CHONa + RX \rightarrow RCH_2CHO + NaX.$$

Галоидную соль удается выделить с выходами, близкими к количественным.

Можно предполагать, что детальное исследование металлических производных простейшей энольной системы, которое будет нами продолжено, даст важный материал для дальнейшего изучения проблемы сопряжения связей и переноса реакционного центра молекулы.

Экспериментальная часть

Реакция хлормеркурацетальдегида с хлорным железом. К 14 г (0,05 моля) высушенного над P_2O_5 и тщательно измельченного хлормеркурацетальдегида прилито 20 мл сухого ацетона и при перемешивании прибавлен раствор 2,8 г (0,017 моля) безводного хлорного железа в 40 мл ацетона. К профильтрованному раствору добавлено 200 мл абс. эфира. Выпавший оранжевый осадок отделен, трижды промыт эфиром и дважды переосажден абс. эфиром из ацетонового раствора. Полученное вещество по анализу соответствует оксихлориду винилата железа состава $CH_2 = CHOFe(OH)Cl$. Выход 2,5 г (83% от теории). Вещество при нагревании разлагается, водой легко гидролизуется с образованием ацетальдегида, растворимо в ацетоне, пиридине.

* Один атом хлора, по-видимому, гидролизуется за счет воды, выделяющейся при частичной конденсации ацетона под влиянием безводного хлорного железа.

	Найдено %:	C 15,60;	15,46;	H 2,74;	2,65;	Fe 35,7;	36,6
$CH_2=CHOFe(OH)Cl$.	Вычислено %:	C 15,80;		H 2,64;		Fe 36,6	

Озонирование оксихлорида винилата железа. Озонированию подвергалась взвесь $CH_2=CHOFe(OH)Cl$ (из 14 г хлормеркурацетальдегида и 2,8 г безводного $FeCl_3$) в 40 мл сухого хлороформа. После пропускания 2% озона в течение 14 час. со скоростью 4 л/час весь осадок винилата железа растворился, и раствор приобрел оранжевую окраску. Хлороформенный раствор вылит в 50 мл воды, подкисленной H_2SO_4 и содержащей 0,5 г $FeSO_4$. После полного обесцвечивания хлороформенного раствора водная вытяжка разделена на две части. К одной части прилит насыщенный водный раствор 1,5 г димедона. Через 2 часа отделено 0,4 г димедонового производного формальдегида с т. пл. 189° (дважды из спирта). Лит. данные ([9]) т. пл. 189°. Вторая часть водного раствора нейтрализована содой и выпарена досуха; нагреванием сухого остатка с водноспиртовым раствором бромистого *n*-хлорфенацила получен *n*-хлорфенациловый эфир муравьиной кислоты, т. пл. 127—127,5°. Лит. данные ([10]) т. пл. 128°.

Получение винилата натрия. К раствору 3 г натрия в 120 мл жидкого аммиака при энергичном перемешивании небольшими порциями прибавлен меркурбисацетальдегид точно до исчезновения синей окраски раствора, на что требуется около 13,7 г ртутного соединения (даже небольшой избыток меркурбисацетальдегида вызывает осмоление реакционной смеси). Во всех операциях необходима тщательная защита реакционной смеси от влаги и углекислоты воздуха. Реакционную смесь центрифугируют, сливают раствор с амальгамы и фильтруют через мелкопористый стеклянный фильтр. После испарения аммиака белый кристаллический остаток сушат несколько часов в вакууме. Выход винилата натрия 5 г (80% от теории).

	Найдено %:	C 35,69;	35,20;	H 4,76;	4,71;	Na 35,6	
$CH_2=CHONa$.	Вычислено %:	C 35,35;		H 4,58;		Na 34,8	

Получение винилата лития. В условиях, аналогичных описанным выше, из 14,3 г меркурбисацетальдегида и 1 г лития в 120 мл жидкого аммиака получено 3,8 г (78% от теории) винилата лития в виде белого кристаллического вещества. Винилат лития растворим в бензоле и эфире.

	Найдено %:	C 47,68;	47,70;	H 6,67;	6,67
$CH_2=CHOLi$.	Вычислено %:	C 48,03;		H 6,05	

Гидролиз винилата лития. К 300 мл насыщенного водного раствора димедона добавлено 10 мл 1 *N* раствора серной кислоты и затем 0,3 винилата лития. Через несколько дней отделен 1 г (60% от теории) кристаллов димедонового производного т. пл. 136°. Проба смешанного плавления с димедоновым производным ацетальдегида депрессии температуры плавления не дала. Лит. данные ([9]) т. пл. 138°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 63. [2] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН, **59**, 707 (1948). [3] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 601. [4] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Изв. АН СССР, **1954**, 1002. [5] И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, ДАН, **102**, 97 (1955). [6] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, ДАН, **88**, 837 (1953). [7] J. Reynolds, Ber. **4**, 483 (1871). [8] J. Nef, Lieb. Ann., **298**, 316 (1898). [9] D. Vorländer, Zs. anal. Chem., **77**, 31 (1929). [10] C. Moses, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2101 (1932).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

О. А. РЕУТОВ, П. КНОЛЛЬ и У ЯН-ЦЕЙ

О СТЕРЕОХИМИИ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ГАЛОИДНОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННЫМИ Hg^{203}

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 II 1958)

В ходе изучения механизма изотопного обмена ртутноорганических соединений с металлической и галоидной ртутью ([1-4]) у нас возникла необходимость выяснения стереохимии следующих реакций:

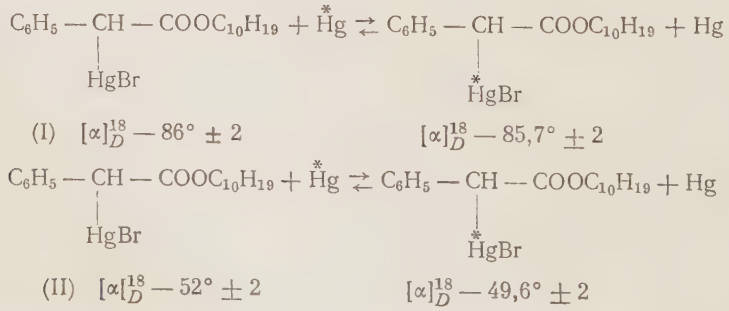
$$R_1R_2R_3C-HgX+\overset{*}{Hg}\rightleftarrows R_1R_2R_3C-\overset{*}{Hg}X+Hg \qquad (1$$

$$R_1R_2R_3C-HgX+\overset{*}{Hg}X_2\rightleftarrows R_1R_2R_3C-\overset{*}{Hg}X+HgX_2 \qquad (2$$

Реакция (1) представляет собой процесс гомолитического, а реакция (2) — электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.

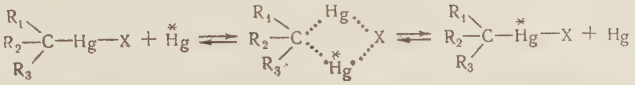
В настоящей статье описываются результаты изучения стереохимии реакции (1) на примере диастереомерных *l*-ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты и реакции (2) — на примере цис- и транс-изомерного 2-метоксициклогексилмеркурхлорида.

Оба диастереомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты ((I) с $[\alpha]_D^{18}-86^\circ\pm2$ и (II) с $[\alpha]_D^{18}-49^\circ\pm2$) легко реагируют с мелкораздробленной металлической ртутью на холоду в среде абсолютного бензола. В обоих случаях констатировано полное сохранение стереохимической конфигурации у α-углеродного атома: углы вращения диастереомеров до реакции и после установления изотопного равновесия оказались идентичными.



Сохранение стереохимической конфигурации насыщенного углеродного атома при реакциях изотопного обмена ртутноорганических солей с радиоактивной металлической ртутью является лишним свидетельством в пользу того, что эти гомолитические реакции не являются свободнорадикальными, так как в случае промежуточного образования свободных радикалов $R_1R_2R_3C\cdot$ стереохимическим результатом этих реакций была бы рацемизация.

Молекулы ртутноорганических соединений, по-видимому, непосредственно реагируют с молекулами ртути *:

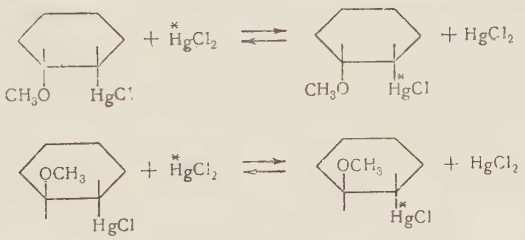


Для выяснения стереохимии реакции изотопного обмена с галоидной ртутью диастереомерные *l*-ментиловые эфиры α-броммеркурфенилуксусной кислоты оказались непригодными, так как бромная ртуть вызывает быструю «рацемизацию» обоих диастереомеров (у α-углеродного атома) даже в таких мягких условиях, когда изотопный обмен вовсе не идет.

В связи с этим, в качестве объектов для изучения реакции с галоидной ртутью были избраны цис- и транс-2-метоксициклогексилмеркурхлориды. Точки плавления цис- (114°) и транс-изомера (115°) очень мало отличаются друг от друга, однако смешанная точка плавления (~85°) цис- и транс-изомера дает большую депрессию. Это обстоятельство значительно облегчает идентификацию обоих изомеров.

Реакция изотопного обмена проводилась в диоксане, ацетоне и изобутиловом спирте. Изотопный обмен протекает с заметной скоростью только при температурах 120°—135°**.

Во всех случаях констатировано строгое сохранение исходной стереохимической конфигурации веществ:



Таким образом, рассматриваемая реакция изотопного обмена, являющаяся процессом электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, протекает с сохранением конфигурации. Следует отметить, что этот же результат констатирован и для всех других изученных реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, за исключением случаев, о которых сообщил Крам ([5]).

Экспериментальная часть

Взаимодействие диастереомера (I)([α]$_D^{18}$—86°) *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с металлической ртутью, меченной Hg^{203}. Раствор 0,50 г ($9 \cdot 10^{-4}$ мол.) диастереомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с [α]$_D^{18}$—86° и т. пл. 153° в 60 мл абс. бензола (концентрация 0,015 мол/л) и 20 г металлической ртути (111-кратный г-эквивалентный избыток), меченной Hg^{203}, энергично перемешивают (мешалка Витта на 2500 ± 200 об/мин) на холоду в течение 15 час. По окончании реакции металлическую ртуть отфильтровывают. Для освобождения раствора вещества от коллоидной ртути его пропускают через хроматографическую колонку с окисью алюминия. После этого раствор испа-

* Альтернативный механизм

$$R_1R_2R_3C-HgX + \overset{*}{Hg} \rightleftarrows R_1R_2R_3C-Hg-\overset{*}{Hg}-X \rightleftarrows R_1R_2R_3C-\overset{*}{Hg}-X + Hg$$

представляется нам менее вероятным.

** В этих условиях наряду с обменом в заметных количествах происходит разложение исходных веществ с образованием каломели.

ряют на холоду под струей сухого воздуха. Сухой остаток, весящий 0,46 г, растворяют при нагревании в минимальном количестве четыреххлористого углерода, в раствор добавляют несколько капель метилового спирта и охлаждают до —10°. При потирании стенок сосуда стеклянной палочкой вещество закристаллизовывается. Вес 0,35 г (70% от теории). Т. пл. 153—154°; $[\alpha]_D^{18} = -85{,}7° \pm 2$ ($C = 0{,}854$; $l = 1{,}9$; $\alpha = -0{,}95° \pm 0{,}02$)*.

Измерение радиоактивности препарата показывает, что обмен прошел на 100%, т. е. активность препарата равна равновесной активности.

Параллельные опыты по взаимодействию диастереомера (I) с радиоактивной металлической ртутью дают хорошо совпадающие результаты.

Взаимодействие диастереомера (II) ($[\alpha]_D^{18} = -52°$) *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с металлической ртутью, меченной Hg^{203}. Раствор 0,35 г ($6{,}3 \cdot 10^{-4}$ мол) диастереомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} = -52°$ и т. пл. 144—146° в 42 мл абс. бензола (концентрация 0,015 мол/л) и 20 г металлической ртути (159-кратный г-эквивалентный избыток), меченной Hg^{203}, энергично перемешивают на холоду в течение 15 час. Ртуть отфильтровывают, фильтрат пропускают через колонку с окисью алюминия, после чего растворитель испаряют на холоду. Сухой остаток весит 0,32 г. После перекристаллизации из четыреххлористого углерода, проведенной как в предыдущем опыте, вес вещества 0,24 г (68% от теории). Т. пл. 145—146°; $[\alpha]_D^{18} = -49{,}6° \pm 2°$ ($C = 0{,}584$; $l = 1{,}9$; $\alpha = -0{,}55° \pm 0{,}02°$). Измерение радиоактивности препарата показывает, что обмен прошел на 100%.

Взаимодействие транс-2-метоксициклогексилмеркурхлорида с сулемой, меченной Hg^{203}. Раствор, содержащий эквимолекулярные количества транс-2-метоксициклогексилмеркурхлорида и сулемы, меченной Hg^{203}, выдерживают в течение определенного времени при постоянной температуре в запаянной ампуле или в пробирке, снабженной обратным холодильником. По окончании реакции растворитель испаряют на холоду, а из осадка извлекают транс-2-метоксициклогексилмеркурхлорид холодным четыреххлористым углеродом. Перед измерением радиоактивности и определением температуры плавления вещество дважды кристаллизуют из метилового спирта. Результаты проведенных нами опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1[1]

№ опыта	Молярная концентрация реагирующих веществ	Темп. реакции, °С	Растворитель	Время обмена, час.	Активность препарата, имп/мин·мг Hg	Равновесная активность, имп/мин·мг Hg	Процент обмена
1	0,05	23	Ацетон	25	5	1140	0
2	0,05	50	„	6	95	2520	4
3	0,1	98	„	0,5	30	486	6
4	0,1	98	„	1,0	32	486	7
5	0,1	98	„	2,0	6	486	1
6	0,1	135	„	0,5	77	1400	6
7	0,1	135	„	1,5	178	1400	13
8	0,1	135	„	3,0	284	1400	20
9	0,1	120	Диоксан	9,5	1250	1900	66
10	0,1	130	„	3,0	1095	1900	58

[1] Опыты №№ 3—10 проводились в запаянных ампулах.

Определение точек плавления выделенного после реакции 2-метоксициклогексилмеркурхлорида и его смесей с заведомыми транс- и цис-изомерами дало во всех опытах следующие одинаковые результаты: вещество

* Специальными опытами показано, что заведомая смесь диастереомеров, состоящая из 70% (I) и 30% (II), не может быть разделена с выделением чистого (I) в результате применяемой нами в опыте обработки.

выделенное после реакции, плавилось при 113°, т. е. так же, как и до реакции; смешанная проба вещества с цис-изомером плавилась при 84—86°; смешанная проба с заведомым транс-изомером плавилась при 112—113°.

Взаимодействие цис-2-метоксициклогексилмеркурхлорида с сулемой, меченной Hg^{203}. Реакцию изотопного обмена и выделение вещества проводят так же, как и в случае транс-изомера. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Молярная концентрация реагирующих веществ	Темп. реакции, °С	Растворитель	Время обмена, час.	Активность препарата, имп/мин·мг Hg	Равновесная активность, имп/мин·мг Hg	Процент обмена
1	0,01	80	Изобутиловый спирт	4	18	2360	1
2	0,05	80	То же	8	24	486	5
3	0,05	80	„ „	16	28	486	6
4	0,1	120	Диоксан	9,5	147	1900	8
5	0,1	130	„	10	1205	1900	63

Определение точек плавления выделенного после реакции 2-метоксициклогексилмеркурхлорида и его смесей с заведомыми цис- и транс-изомерами дало во всех опытах следующие идентичные результаты: вещество, выделенное из реакционной смеси, плавилось при 112°; смешанная проба с заведомым цис-изомером плавилась при 112—113°; смешанная проба с заведомым транс-изомером плавилась при 84—85°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, ДАН, **117**, № 5 (1957). [2] О. А. Реутов, У Я н-цей, ДАН, **117**, № 6 (1957). [3] О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, У Я н-цей, Т. А. Смолина, П. Кнолль, Тр. Всесоюзн. научно-техн. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Изд. АН СССР, 1958. [4] О. А. Реутов, Т. А. Смолина, У Я н-цей, Ю. Н. Бубнов, Докл. высш. школы, № 2 (1958). [5] D. Cram, Congress Handbook **14** International Congress of Pure and Applied Chemistry, Zürich, 5955, S. 39.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, И. А. МУСАЕВ, З. Х. ИСХАКОВА,
А. Н. КИСЛИНСКИЙ и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ БЕНЗИНА ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В предыдущих наших исследованиях сообщалось о химическом составе фракции до 60° бензина термического крекинга, полученного из Грозненской парафинистой нефти ([1]), и о разработке хроматографического метода разделения смесей, состоящих из нафтено-парафиновых, олефиновых и ароматических углеводородов ([2]). С помощью предложенного метода нами было проведено разделение фракции 60—150° того же бензина на нафтено-парафиновые, олефиновые и ароматические группы углеводородов. О составе ароматической и гексаметиленовой части бензина, выделенной из фракции 60—150°, также сообщалось ранее ([3]).

В настоящем сообщении приводятся данные по углеводородному составу олефиновой части фракции. Олефиновая фракция на колонке 45 т.т. была разогнана на 10 узких фракций, характеристики которых приводятся в табл. 1.

Таблица 1

№№ фракций	Температура отбора (°С/760)	Выход фракций (г)	Выход фракций (%)			n_D^{20}	d_4^{20}	И. ч.	М. в.	Максим. анилин. точка
			на фракцию олефинов	на фракцию бензина 60—150°	на бензин до 150°					
1	60—66	15,07	6,97	2,67	2,44	1,3939	0,6902	295,9	82,9	22,5
2	66—80	20,99	9,91	3,72	3,40	1,4100	0,7196	305,0	84,1	15,1
3	80—90	9,39	4,34	1,66	1,52	1,4098	0,7225	272,3	95,8	24,9
4	90—98	32,78	15,16	5,81	5,31	1,4118	0,7232	274,0	96,4	25,7
5	98—110	18,66	8,63	3,30	3,02	1,4387	0,7868	305,0	94,9	8,4
6	110—120	16,51	7,63	2,92	2,67	1,4249	0,7538	261,0	107,4	25,2
7	120—123	17,81	8,24	3,15	2,88	1,4230	0,7462	283,5	109,1	28,9
8	123—137	27,60	12,76	4,89	4,47	1,4370	0,7803	285,0	111,3	22,5
9	137—144	17,52	8,10	3,10	2,84	1,4347	0,7751	270,2	122,4	29,8
10	144—150	23,81	11,01	4,22	3,86	1,4360	0,7786	245,0	122,5	31,1
	Остаток 150	16,1	7,45	2,85	2,61	—	—	—	—	—
	Всего . . .	216,24	100,0	38,29	35,02	—	—	—	—	—

Примечание. Фракции №№ 1, 2 — C_6, №№ 3, 4, 5 — C_7, №№ 6, 7, 8 — C_8, №№ 9, 10 — C_9.

Значения молекулярных весов (табл. 1) показали, что фракции разделились на 4 группы по количеству атомов углерода в молекуле.

5-я фракция, судя по ее характеристикам, по-видимому, состоит в основном из циклоолефинов. Детализированный групповой состав фракций исследовался комбинацией методов сернокислотного, гидро- и дегидрогенизационного катализа и анилинового.

Как видно из табл. 2, содержание циклопентеновых углеводородов значительно превалирует над циклогексеновыми во всех фракциях (фракции №№ 1, 2, 4, 7 практически не содержат циклогексеновых углеводородов).

Циклены по фракциям распределялись неравномерно. Так, во фракциях №№ 8 и 10 содержание цикленов превышает содержание алкенов, процент цикленов в этих фракциях соответственно равен 69 и 55. Особенно богата цикленами 5 фракция, где содержание их равно 90%.

Таблица 2

№№ фракций	Пределы кипения (°С)	Содержание на фракцию (вес. %)		
		циклогексенов	циклопентенов	алкенов
1	60—66	0	29	80
2	66—80	4	38	58
3*	80—90	25	0	75
4	90—98	3	29	68
5	98—110	29	61	10
6	110—120	12	30	58
7	120—123	0	35	65
8	123—137	28	41	31
9	137—144	13	32	55
10	144—150	18	37	45
Сумма	60—150°	13,2	32,3	54,5

* Содержание циклопентенов и циклогексенов фракции № 3 получено оптическим методом.

Индивидуальный углеводородный состав фракций исследовался методом спектров комбинационного рассеяния света. Методика и оборудование применялись те же, что и при определении состава фракции до 60° исследуемого нами бензина ([1]).

Для большей полноты расшифровки фракций исследовались как спектры исходных олефиновых фракций, так и спектры их после гидрирования, а начиная с фракции № 7 и после дегидрирования. При расшифровке использован атлас спектров комбинационного рассеяния ([4]) и другие литературные данные ([5-11]). С помощью вышеупомянутого метода нам удалось расшифровать индивидуальный углеводородный состав первых пяти фракций (до 110°). В высших фракциях (110—150°) определено лишь молекулярное строение олефинов без указания положения двойных связей в молекуле.

Итоговые данные по расшифровке углеводородного состава непредельной части бензина, выделенной из фракции 60—150° бензина термического крекинга, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, алифатические олефины в основном представлены неразветвленными и малоразветвленными олефинами, а циклены — одно- и двухзамещенными. Не обнаружены диолефины и олефины с четвертичными углеродными атомами. По-видимому, они отсутствуют в исследуемом бензине или количества их лежат за пределами возможностей спектрального анализа. Во всех олефиновых фракциях не обнаружены предельные углеводороды.

Таблица 3

Непредельные углеводороды, найденные в бензине термического крекинга, и их концентрация на бензин до 150°

Олефины	Содержан. на бензин до 150° (вес. %)	Циклоолефины	Содержан. на бензин до 150° (вес. %)
Гексен-1	1,71	3-Метилциклопентен-1	0,37
2-Метилпентен-2	1,38	1-Метилциклопентен-1	1,02
3-Метилпентен-2	0,17	Циклогексен	0,55
Гексен-2 (ц-, т-)	1,02		
Сумма C_6H_{12}	4,28	Сумма C_6H_{10}	1,94
2. Метилгексены	0,90	Метилциклогексены	1,47
Гептены-1 и 2 (преобладает гептен-1)	2,69	1,2-Диметилциклопентены	2,19
Нерасшифрованные	1,14	1,3-Диметилциклопентены	1,06
		Этилциклопентены	0,15
Сумма C_7H_{14}	4,73	Сумма C_7H_{12}	4,87
2-Метилгептены	1,65	1,1-Диметилциклогексены	0,27
2,2- и 3,4-Диметилгексены	0,26	1,2,3-Триметилциклопентены / 1,2,4-Триметилциклопентены	3,58
н-Октены	2,04	этилциклогексены	0,59
		1,2-Диметилциклогексены	0,42
		1,3-Диметилциклогексены	0,54
		1,4-Диметилциклогексены	0,22
Сумма C_8H_{16}	3,95	Сумма C_8H_{14}	5,62
C_9-Олефины (C_9H_{18})	3,75	1,2,4-Триметилциклогексены	0,23
		1-Метил-2-этилциклогексены	0,46
Всего C_6—C_9 алкенов	16,71	1,1,3-Триметилциклогексены	2,40
Из них:			
норм. олефинов	7,46	Сумма C_9H_{16}	1,14
с одним заместителем	4,10		
с двумя заместителями	0,26		
C_9-олефины	3,75	Всего C_6— C_9 цикленов	13,57
		Из них:	
		без заместителей	0,55
		с одним заместителем	3,77
		с двумя заместителями	5,30
		с тремя заместителями	2,70
		нерасшифрованные	2,40

Поступило
26 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Топчиев, И. А. Мусаев и др., Хим. и технол. топлива и масел, № 12 1 (1956). [2] А. В. Топчиев, Э. Х. Исхаков и др., Там же, № 11, 26 (1957) [3] А. В. Топчиев, И. А. Мусаев и др., Докл. АН АзербССР, **14**, № 4, 291 (1958) [4] Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, 1956 [5] W. G. Braun, D. F. Spooner, M. R. Fenske, Anal. Chem., **22**, 1074 (1950) [6] Е. Г. Трещова, П. А. Акишин, В. М. Татевский, Журн. анал. хим. **3**, № 2, 75 (1948). [7] В. Т. Александян, М. Ю. Лукина, Х. Е. Стерин Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, № 6, 699 (1954). [8] H. Landolt — R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, **1**, Teil 2; **1**, Teil 3, 1951 [9] Catalog of Selected Raman Spectral Data (Project 44), Nat. Bur. of Stand., Washington 1949. [10] J. Goubeau, Beihefte zu der Angew. Chem., **56** (1949). [11] G. Chiurdogdu, P. J. C. Fierens, C. Henkart, Bull. Soc. Chim. Belg., **59**, 140 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ХИМИЯ

С. А. ЩУКАРЕВ и Г. А. СЕМЕНОВ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СУБЛИМАЦИИ ДВУОКИСИ ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 5 II 1958)

Изучение соединений германия, образующих поверхностную пленку, привлекает все большее внимание, поскольку свойства этого металла, как полупроводника, в высокой степени зависят от состояния его поверхности. С этой точки зрения знание термодинамических характеристик двуокиси Ge, в частности упругости пара и теплоты сублимации, весьма существенно, тем более что вплоть до последнего времени эти величины вообще не были измерены.

Давыдов ([1]) измерил эффузионным методом Кнудсена упругость насыщенного пара над твердой GeO_2. Теплота сублимации в диапазоне 886 — 980° найдена равной 29,5 ккал/моль, в диапазоне 1025—1078° 71,5 ккал/моль. Столь резкое изменение теплоты сублимации автор приписывает фазовому переходу при 1000°.

При выполнении настоящей работы были использованы масс-спектрометры типа МС-1 и МС-4. Ионный источник не отличался принципиально от описанного Олдричем ([2]). Двуокись германия наносилась на платиновый испаритель, представлявший собой ленту, приваренную точечной сваркой к нихромовым держателям. Пары поступали через небольшое отверстие внутрь ионизационной коробочки, где и ионизировались электронным ударом. Температура испарителя измерялась приваренной к нему платино-платинородиевой термопарой.

В примененном нами источнике величина ионного тока связана с давлением пара вещества соотношением (3):

$$I^+ = \frac{kP}{T}.$$

Коэффициент k зависит от конструктивных параметров прибора и эффективного сечения ионизации, поэтому непосредственное определение его, и тем самым давления пара вещества, является затруднительным. Тем не менее, теплоту сублимации можно определить, измерив зависимость ионного тока от температуры и построив график в координатах $\lg(I^+T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

В предварительных опытах нами была определена величина теплоты сублимации серебра, для которой в литературе имеются многочисленные и надежные данные. ΔH сублимации в интервале 680—820°, по нашим данным, равна 66,5±0,5 ккал/моль, что находится в хорошем соответствии со значениями 65,5 ккал/моль ([4]) и 68 ккал/моль ([5]). В масс-спектре паров серебра мы наблюдали только ионы Ag^+.

Двуокись германия была нами получена растворением металлического германия в азотнокислом растворе перекиси водорода. Затем GeO_2 была перекристаллизована из горячей воды.

Таблица 1

Ионизирующее напряжение, в	$Ge_3O_3^+$	$Ge_2O_2^+$	Ge_2O^+	GeO^+	Ge^+	O_2^+	O^+
70	1	1,15	0,3	0,95	0,56	2,6	0,15
40	1	0,85	0,22	0,55	0,3		
15	1	0,48	0,13	0,42	0,19		

В табл. 1 приведены данные о спектре масс пара над GeO_2. Измерени произведены при температуре испарителя 1000°, токе эмиссии электроно 1,5 ма и трех разных значениях ионизирующего напряжения. При состав лении таблицы мы суммировали интенсивности ионных токов, соответ ствующих отдельным изотопам германия, и отнесли их к току ионо $Ge_3O_3^+$, интенсивность которого была принята за единицу.

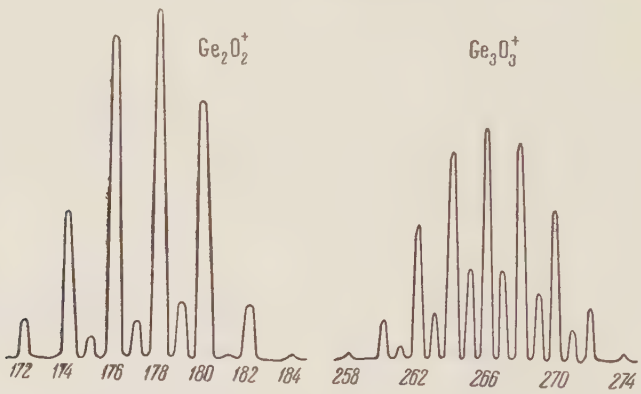


Рис. 1. Масс-спектр пара над двуокисью германия

Мы также наблюдали ионы $Ge_3O_2^+$ и GeO_2^+, ток которых составля около 0,5% от величины тока $Ge_3O_3^+$. На рис. 1 изображена часть мас спектра, отвечающая группам ионов $Ge_2O_2^+$ и $Ge_3O_3^+$.

Для некоторых групп масс-спектра была измерена зависимость интен сивности ионного тока от температуры (измерения производились п наибольшему пику в группе). Величины энтальпий (в ккал/моль), рас считанные по наклону прямых $\lg(I^+T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, оказались следующими:

Ион	Ge^+	GeO^+	$Ge_2O_2^+$	$Ge_3O_3^+$	O_2^+	O^+
ΔH_T	106±5	101±2	108±4	113±5	108	110

Измерить температурную зависимость ионного тока GeO_2 не удалось вслед ствие весьма низкой его интенсивности.

В пределах ошибки наших измерений мы не наблюдали каких-либ изломов на прямых зависимости $\lg(I^+T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Величину упругост пара Ge_3O_3 можно оценить исходя из сравнения ионных токов Ge_3O_3 и Ag^+. Соотношение эффективных сечений ионизации для молекулы Ge_3O_3 и атома Ag близко к 4 : 1 ([6]). Тогда мы вправе предположить:

$$I_1^+ T_1 = \frac{I_2^+ T_2}{4} = kP,$$

где $I_1^+ T_1$ и $I_2^+ T_2$ относятся соответственно к ионным токам Ag^+ и $Ge_3O_3^+$ Равенство такого рода имело место в нашем ионном источнике, наприме

при $T_1 = 1073°$ и $T_2 = 1338°$. Для серебра температуре 800° соответствует давление пара $6 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. ([4], [5]). Следовательно, давление пара Ge_3O_3 при температуре 1065° будет, ориентировочно, порядка $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Таким образом, испарение двуокиси германия в отношении состава газовой фазы оказывается аналогичным случаю испарения SiO_2 ([7],[8]), когда в парах наблюдались преимущественно молекулы SiO. Устойчивость GeO к диспропорционированию была показана ранее расчетным путем ([9]).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Давыдов, Журн. неорг. хим., **2**, 1460 (1957). [2] L. T. Aldrich, J. Appl. Phsy., **22**, 1168 (1951). [3] M. G. Inghram, W. A. Chupka, J. Chem. Phsy., **21**, 371 (1953). [4] C. L. McCabe, C. E. Birchenall, J. Metals, **197**, 707 (1953). [5] Ю. В. Корнев, Е. З. Винтайкин, ДАН, **107**, 661 (1956). [6] W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Phys. Chem., **59**, 100 (1955). [7] L. Brewer, R. K. Edwards, J. Phys. Chem., **58**, 351 (1954). [8] R. F. Porter, W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., **23**, 216 (1955). [9] С. А. Щукарев, Вестн. ЛГУ, № 11, 127 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ИГОНИН, Ю. В. ОВЧИННИКОВ и С. А. АРЖАКОВ

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА САМОСЛИПАНИЕ (АУТОГЕЗИЮ) ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 25 II 1958)

Явления самослипания высокополимеров представляют собой одну из практически весьма важных и мало исследованных особенностей этих материалов. В ряде работ ([1–4]) изучалось самослипание каучукоподобных полимеров, и работ, касающихся самослипания термопластов, очень мало. Однако не подлежит сомнению важная роль явлений самослипания в процессах формирования изделий из порошкообразных и гранулированных термопластов.

В настоящей работе исследовалось влияние температуры и давления на самослипание некоторых порошкообразных термопластов. Изучались условия образования прозрачного образца при прессовании порошкообразного материала в цилиндрической обогреваемой прессформе. Прессовался образец диаметром 10 мм и высотой 4—5 мм, причем температура и давление прессования изменялись в широком диапазоне.

Был принят следующий режим прессования образцов: навеска полимера помещалась в холодную прессформу и на нее давалось заданное давление, после этого температура прессформы поднималась до заданной величины и при этой температуре образец выдерживался в течение 15 минут. После охлаждения прессформы до 50—60° снималось давление, образец извлекался из прессформы и визуально оценивалась прозрачность образца для видимого света.

В том случае, когда при прессовании порошкообразного термопласта получается прозрачный образец, имеет место частичная или полная коалесценция зерен материала с исчезновением границ раздела между ними. При этом прочность прозрачного образца может и не достигать когезионной прочности материала, как это иногда принимается ([5]). На рис. 1 показано изменение толщины прозрачных образцов поливинилхлорида при их отжиге при температуре 100° в течение 15 минут. Кривая снималась с помощью динамометрических весов, которые в данном случае использовались как толщиномер.

Образцы прессовались при разных температурах. Давление составляло 400 кГ/см^2, продолжительность прессования 15 мин. Из рис. 1 следует, что образцы, отпрессованные при температурах до 130°, при отжиге значительно изменяют свои размеры. При этом они теряют прозрачность и белеют.

Образцы, отпрессованные при более высоких температурах, устойчивы при отжиге, сохраняя размеры и прозрачность.

Таким образом, при температурах до 130° имеет место лишь частичная коалесценция зерен полимера, и только при более высоких температурах прессования прочность образцов достигает когезионной прочности материала. В том случае, когда при прессовании порошка полимера получаются непрозрачные образцы, самослипание зерен не имеет места.

На рис. 2 приведена кривая P—T для поливинилхлорида, ограничивающая область температур и давлений, при которых образуются прозрачные образцы. Из этих данных следует, что самослипание поливинилхлорида начинается при температурах, на 5—10° выше температуры его стеклования. При этом граница, разделяющая области образования непрозрачных и прозрачных образцов, лежит в интервале 100—150 кГ/см².

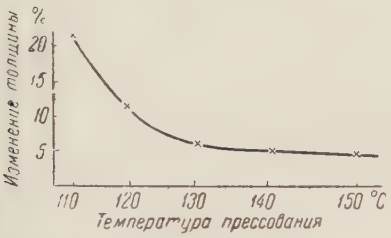


Рис. 1. Изменение толщины прозрачных образцов поливинилхлорида при отжиге

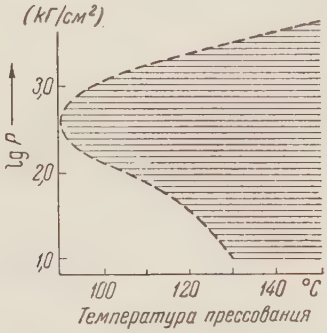


Рис. 2. Область образования прозрачных образцов поливинилхлорида

Таким образом, при одной и той же температуре при повышении давления прессования вначале образуются непрозрачные образцы вплоть до давлений, ограниченных нижней кривой. Эта область соответствует росту общей площади контакта зерен материала с увеличением давления, что является необходимым условием для возникновения самослипания. Даль-

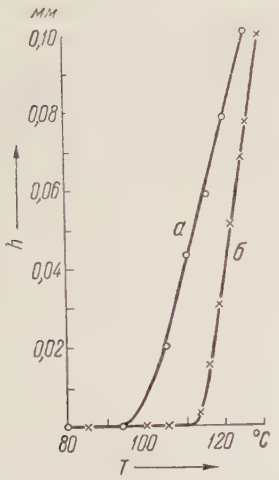


Рис. 3. Изменение объема порошка поливинилхлорида в прессформе при повышении температуры. *а* — давление 1100 кГ/см², *б* — давление 2400 кГ/см²

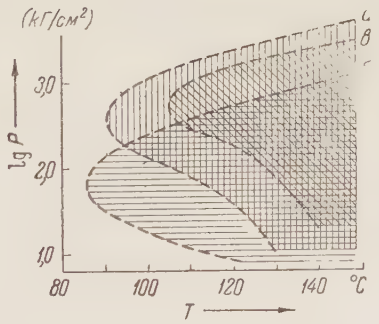


Рис. 4. Области образования прозрачных образцов: *а* — поливинилхлорид ($T_g = 80°$), *б* — полистирол блочный ($T_g = 80°$), *в* — полиметилметакрилат СТ-1 ($T_g = 115°$)

нейшее повышение давления приводит к образованию прозрачных образцов, т. е. к исчезновению границ раздела между зернами материала за счет полной или частичной коалесценции. Как уже указывалось выше, полная коалесценция для поливинилхлорида при принятом времени выдержки имеет место при температурах, превышающих T_g на 50°, т. е. при температурах выше 130°.

Верхняя ветвь кривой ограничивает давления прессования, выше кот рых вновь наступает образование только непрозрачных образцов, т. е. пр этих давлениях самослипание материала не проявляется. Существовани верхней ветви следует объяснить возрастанием жесткости полимерной це почки поливинилхлорида, которая становится заметной при давлениях, превышающих 1000 кГ/см². При этом температура стеклования полимер возрастает, приближаясь к температуре прессования, что ограничивае самослипание и приводит к образованию непрозрачных образцов.

Это положение иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3 В этом опыте пуансон прессформы был связан с индикатором, показываю щим изменение объема помещенного в прессформу порошка полимера, пр повышении температуры прессформы со скоростью 1° в минуту. До начал нагрева прессформы на материал давалось давление, соответствующее од ному из значений верхней ветви кривой, которое поддерживалось постоян ным в течение опыта. В этом случае можно было ожидать, что резкое из менение объема материала будет иметь место в области T_g полимера за сче выдавливания его в зазоры прессформы. Из рис. 3 следует, что для давле ний 1100 кГ/см² и 2400 кГ/см² резкое изменение объема наблюдалось пр температурах соответственно 100 и 115°, что близко совпадает с ходом верх ней ветви кривой рис. 2 для этих давлений.

Указанная выше зависимость температуры стеклования поливинил хлорида от давления наблюдалась также на ряде других полимеров На рис. 4 приведены кривые P—T для поливинилхлорида, полистирола полиметилметакрилата.

Более наглядно эти зависимости можно наблюдать при спрессовывани по указанному выше режиму двух образцов полимера, вырезанных из ли ста. В этом случае монолитный прозрачный образец получается тольк при давлениях, ограниченных верхней и нижней кривыми.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, ДАН, **90**, 573 (1953). [2] Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949. [3] Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева, ДАН, **111**, 1267 (1956). [4] С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, ДАН, **105**, 1000 (1955). [5] H. P. Meissner, E. W. Merrill, Mod. Plastics, **26**, 104 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН, М. И. КАРЯКИНА и З. Я. БЕРЕСТНЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

При рассмотрении антикоррозионного действия лакокрасочных покрытий обычно считают, что коррозия металла обусловлена скоростью проникновения агрессивных веществ через пленку, в соответствии с этим и выбор покрытий осуществляется путем подбора пленки с меньшей проницаемостью. Несомненно, что предотвращение или замедление проникновения агрессивных веществ через пленку играет значительную роль. Однако из литературных данных, а также из практики известно, что пленки зачастую пропускают значительные количества воды, кислот, кислорода и т. п. и тем не менее обладают достаточно высокими защитными свойствами ([1-3]).

Можно было предполагать, что наряду со способностью пленки предотвращать проницаемость агрессивных веществ существуют и другие явления, определяющие коррозионные свойства металла после нанесения на него лакокрасочной пленки. Их влияние должно сказываться в том случае, когда удается подать за одинаковый промежуток времени одинаковое количество агрессивного вещества к поверхности металла, т. е. исключить влияние диффузии через пленку.

Задача сводится к тому, чтобы осуществить подачу агрессивного вещества к поверхности корродирующего металла в присутствии пленки так, как будто пленка является идеально диффузионно-прозрачной и не замедляет процесса проникновения этого вещества к металлу, т. е. чтобы создать такие условия, когда проникновение агрессивного вещества будет одинаковым — независимо от того, покрыт металл пленкой или нет, а также независимо от состава и толщины лакового покрытия.

Наиболее удобным методом, позволяющим исключить влияние диффузии через пленку, является электрохимический метод исследования.

Экспериментально задача сводится к поддержанию постоянства силы тока в системе с переменным сопротивлением, ибо количество прокорродировавшего железа или количество образовавшейся окиси будет пропорционально количеству пропущенного электричества или произведению силы тока на время и определяется просто законом Фарадея.

Поскольку лакокрасочные пленки имеют высокое электрическое сопротивление, испытания проводились при высокой разности потенциалов. Для этого был сконструирован прибор с наибольшим напряжением 3000 в с автоматической регулировкой постоянства силы тока, равной 10 ма.

Электролит — 0,01 *N* раствор соды; электроды: катод — платиновая пластинка, анод — железный стержень, покрытый испытуемым лакокрасочным материалом.

Образцы испытывались в течение 2 час. и осматривались через каждые 15—30 мин. Плотность тока при всех опытах оставалась постоянно равной 1,8 ма/см^2 ([4]).

Таким образом, количество агрессивного вещества, проникающего к поверхности металла за одинаковый промежуток времени, должно быть одинаковым; если бы коррозия металла определялась только проницаемостью пленки, то покрытый и не покрытый лаком электрод корродировали бы одинаково. Однако первые же опыты показали, что как время возникновения, так и характер коррозии различны на образцах, не покрытых и покрытых защитным лаком, несмотря на то, что количество вещества подается одно и то же. На не покрытом лаковой пленкой образце коррозия возникает быстро и распространяется по всей поверхности. На образце, покрытом лаком, возникают лишь отдельные очаги коррозии, причем время, требуемое для их образования, несравненно больше, чем в первом случае. Таким образом, при одном и том же количестве образующих веществ, возникающих при электрохимической коррозии железа, возникновение окислов на свободной поверхности и поверхности, защищенной лако-красочной пленкой, различно.

Следовательно, на коррозию металла, защищенного лако-красочным покрытием, кроме диффузионных свойств пленок, влияют и другие факторы.

Коррозия является переходом металла в любые химические соединения, которые возникают на границе раздела металл — пленка и выделение которых означает появление новой фазы.

Для образования этой новой фазы, возникающей на границе раздела металл — пленка, нужно совершить активационную работу, которая будет соответствовать энергии отрыва пленки от поверхности металла. Это явление совершенно аналогично любому процессу образования новой фазы внутри твердого тела (например, возникновение пузырей газа внутри металлов и т. д.), и хорошо известно, что такие процессы идут с большими теплотами активации. В случае, если процесс выделения этих веществ в виде новой фазы протекает с большими теплотами активации, могут возникать значительные пересыщения; образовавшиеся окислы могут растворяться в веществе пленки, образуя растворы с громадными степенями пересыщения. И действительно — при испытании покрытий, обладающих большой диффузионной проницаемостью, хорошо набухающих в воде (желатина и поливиниловый спирт), оказалось, что окись железа образуется не на поверхности металла, а на наружной поверхности пленок, вплоть до образования обильного осадка гидроокиси железа в растворе без какого-либо разрушения защитных пленок. Это показывает, что на границе поверхности металла — пленка нет условий для образования новой фазы вследствие высокой адгезионной способности этих пленок, а образующиеся окислы растворяются в веществе пленки и, диффундируя через нее, выделяются там, где образование новой фазы происходит без каких-либо затруднений, т. е. на границе раздела защитной пленки с раствором.

Лакокрасочные покрытия испытывались также методом катодной поляризации, т. е. испытуемый железный стержень, покрытый лаком, являлся катодом, а платиновая пластинка — анодом. При наложении электрического поля на катоде выделялся водород, который при прочном сцеплении пленки с металлом диффундировал в раствор. В местах же наименьшего сцепления мог скопиться водород, создающий давление на пленку, под действием которого возможен отрыв пленки от поверхности металла.

Действительно, при испытании таким методом пленка по местам наименьшего сцепления с поверхностью металла отслаивалась от него, образуя пузыри; сама же пленка оставалась при этом сплошной. Затем образец подвергался анодной поляризации, причем коррозия прежде всего возникала по местам отрыва пленки. Эти опыты с очевидностью показывают, насколько важна роль адгезионных свойств лакокрасочных покрытий.

Поскольку в лакокрасочных покрытиях возникают внутренние напряжения ([5], [6]), которые в зависимости от условий протекания релаксационных процессов могут сохраняться длительное время и способствовать преждевременному разрушению покрытий, нами были проведены исследования

влияний этих напряжений на адгезионные свойства пленок, и было установлено, что увеличение напряжений приводит к снижению адгезионных свойств пленок.

Следовательно, разработанный нами метод позволяет, исключив явление проницаемости пленки, оценить защитные свойства покрытия либо по времени возникновения коррозии в случае анодной поляризации, либо по возникновению пузырей в случае катодной поляризации; и с очевидностью показывает, насколько велико значение адгезионных свойств пленок в защитном действии покрытий.

Таким образом, в отличие от существующего представления о том, что проницаемость пленки является основным фактором, определяющим защитные свойства лакокрасочных покрытий, в настоящей работе было показано, что адгезионные свойства покрытий играют не меньшую, а иногда и большую роль, так как адгезионные свойства имеют значение не только как фактор, обусловливающий прилипание пленки к подложке, но и как фактор, препятствующий возникновению новой фазы на границе металл — пленка.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
1 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

J. E. O. Mayne, J. Oil and Colour Chem. Ass., **32**, № 352, 481 (1949) [2] R. Ledwith, J. Lewin, ibid., **29**, № 360, 67 (1946). [3] S. Finn, G. Lewis, ibid. **34**, № 372, 266 (1951). [4] В. А. Каргин, М. И. Карякина, З. Я. Берестнева, Журн. хим. пром., № 5, 20 (1956). [5] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, М. И. Карякина, Журн. хим. пром., № 7, 8 (1955). [6] М. И. Карякина, В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Журн. хим. пром., № 5, 9 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. МЕРЖАНОВ и Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ПРОТЕКАНИЯ ВЗРЫВНЫХ РЕАКЦИЙ

(*Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 II 1958*)

Нестационарная система уравнений, описывающая тепловой взрыв, в безразмерных переменных *, имеет вид

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = e^{\theta}\varphi(\eta) - \frac{1}{\varkappa}\theta, \tag{1}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\theta}\varphi(\eta). \tag{2}$$

Начальные условия: $\tau = 0$, $\eta = 0$, $\theta = 0$, $\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}$ — глубина превращения; $\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0)$ — разогрев; $\tau = k_0 e^{-E/RT_0} t$ — время;

$$\varkappa = \frac{1}{4e\delta_{кр}} \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} d^2 k_0 e^{-E/RT_0}; \quad \gamma = \frac{c\rho}{Q} \frac{RT_0^2}{E};$$

$\varphi(\eta)$ — функция, выражающая закон протекания реакции в изотермических условиях.

Критерий $\varkappa$ выражает связь между константами и условиями протекания реакции. Критерий γ характеризует взрывные свойства реакции. Чем меньше γ, тем взрывные свойства выражены резче.

Обозначения: C — концентрация исходных продуктов; C_0 — начальное значение концентрации исходных продуктов; T — температура (град.); T_0 — начальное значение температуры (град.); t — время (сек.); d — диаметр реакционного сосуда (см); E — энергия активации (кал/моль); k_0 — предэкспонент (сек$^{-1}$); Q — тепловой эффект реакции (кал/см^3); λ — теплопроводность (кал/см · сек · град.); c — удельная теплоемкость (кал/г · град); ρ — плотность (г/см^3); $\delta_{кр}$ — критическое значение параметра Франк-Каменецкого ([1]) (для плоско-параллельного сосуда 0,88; цилиндрического 2,00; сферического 3,32).

Общее исследование такого типа системы проведено Тодесом ([2-4]). Им получены выражения для взрывного предела, а также методами численного интегрирования рассмотрена кинетика реакции и разогрева. Анализируя результаты Тодеса и собственные экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что в определенных условиях имеет место квазистационарный режим протекания реакции, при котором величина теплонакопления мала по сравнению с величиной теплоприхода (почти все выделенное тепло уводится из зоны реакции) и ею можно пренебречь. Процесс такого протекания реакции состоит как бы из ряда равновесных, стационарных положений. Переход из одного положения в другое происходит за счет изотермического изменения скорости реакции, а следовательно, и теплоприхода. Это значит, что при квазистационарном режиме главную роль в неизотермическом протекании реакции играет не теплонакопление, а изотермиче-

* При преобразовании к безразмерным переменным был использован способ разложения экспоненты, предложенный Франк-Каменецким ([1]).

ское изменение скорости *. Такой процесс возможен, если время установления теплового равновесия намного меньше времени реакции, т. е. если за время установления положение равновесия смещается незначительно.

Для самоускоряющихся в изотермических условиях реакций рассмотрение квазистационарного режима дает возможность получить все основные характеристики явления теплового взрыва — критическое условие (взрывной предел), глубину предвзрывной реакции, период индукции.

Рассмотрим, не уменьшая общности выводов, простейший тип самоускоряющихся реакций — автокаталитические реакции 1-го порядка:

$$\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta),$$

где η_0 — критерий автокаталитичности, величина существенно малая ($10^{-1} - 10^{-3}$). Критерий η_0, который, вообще говоря, зависит от T, при интегрировании можно считать постоянным ([4]).

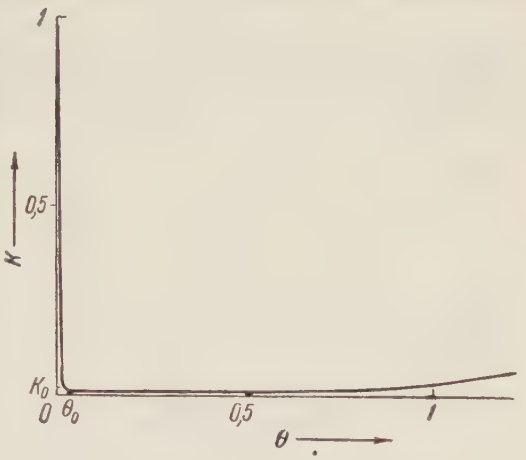


Рис. 1. Зависимость K от θ при $\gamma = 0{,}005$, $\eta_0 = 0{,}01$, $\varkappa = 1{,}55$

Квазистационарная система уравнений имеет вид

$$e^{\theta}(\eta + \eta_0)(1 - \eta) - \frac{1}{\varkappa}\theta = 0, \tag{3}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\theta}(\eta + \eta_0)(1 - \eta). \tag{4}$$

При $\tau = 0 \quad \eta = 0$.

Уравнение (3) выражает равновесную зависимость между разогревом и глубиной превращения. Анализ этой зависимости показывает, что квазистационарный режим над взрывным пределом может существовать в интервале $\theta_0 < \theta < 1$ при значениях $\varkappa < 1 / e\eta_0$. Наименьший квазистационарный разогрев θ_0 находится из выражения

$$\theta_0 e^{-\theta_0} = \varkappa\eta_0.$$

При $\theta < \theta_0$ квазистационарный режим еще не установился, при $\theta > 1$ — уже нарушился. При $\varkappa > 1 / e\eta_0$ специфика самоускоряющейся реакции не играет роли (условию взрыва удовлетворяет начальная скорость), и квазистационарное протекание в принципе невозможно.

В результате решения системы уравнений (3) — (4) получены выражения: критическое условие

$$\varkappa = \frac{4}{e(1 + \eta_0)^2};$$

глубина предварительной реакции

$$\eta_{\text{взр}} = \frac{1 - \eta_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{1 + \eta_0}{2}\right)^2 - \frac{1}{e\varkappa}};$$

период индукции

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{2}\int_{\theta_0}^{1} \frac{(1 - \theta)\, e^{-\theta}\, d\theta}{\sqrt{\left(\frac{1 + \eta_0}{2}\right)^2 - \frac{1}{\varkappa}\theta e^{-\theta}}}.$$

* В адиабатическом режиме, например, наоборот — главную роль играет теплонакопление.

Период индукции (размерный) на взрывном пределе равен

$$t_{кр} = \frac{1}{k_0 (1 + \eta_0)} e^{E/RT_*} \int_{\theta_* (\eta_*)}^{1} \frac{(1-\theta) e^{-\theta} d\theta}{\theta \sqrt{1 - \theta e^{(1-\theta)}}} .$$

Как видно из этого выражения, $t_{кр}$ определяется только константами скорости изотермической реакции и не зависит от таких существенных для теплового взрыва величин, как Q, λ и др., которые влияют лишь на положение взрывного предела. Этим свойством можно воспользоваться для определения констант скорости по экспериментальным данным теплового взрыва.

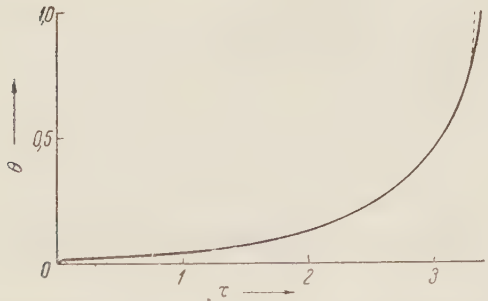


Рис. 2. Кривые зависимости θ от τ, полученные в результате решения нестационарной системы (сплошная линия) и квазистационарной системы (пунктирная линия). Значения параметров те же, что для рис. 1

Временное протекание реакции удобно рассчитывать по формуле

$$\tau = \varkappa \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{\theta (\eta, \varkappa, \eta_0)} .$$

$\theta (\eta, \varkappa, \eta_0)$ находится из уравнения (3).

Для решения вопроса об условиях существования квазистационарного режима введем в рассмотрение величину

$$K = \gamma \frac{d\theta}{d\eta} .$$

Эта величина представляет собой отношение скорости теплонакопления к скорости теплоприхода и характеризует режим протекания реакции. Для адиабатического режима $K = 1$, для стационарного $K = 0$, для квазистационарного $K \ll 1$.

На рис. 1 представлена зависимость K от θ, полученная численным интегрированием. За критерий квазистационарности можно выбрать значение K в точке θ_0. Приближенный (справедливый при малых K) расчет дает

$$K_0 \simeq \frac{\varkappa\gamma}{(1 - \theta_0) e^{-\theta_0}} . \qquad (5)$$

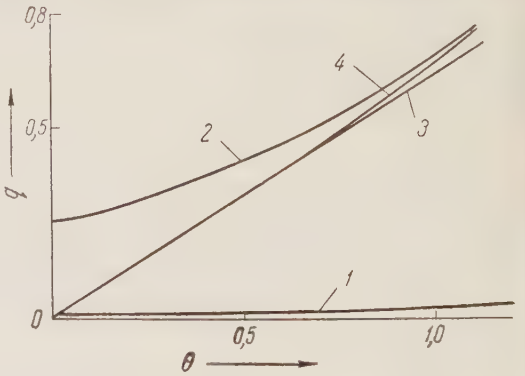


Рис. 3. Графическая интерпретация уравнения теплового баланса. *1* и *2* — кривые теплоприхода, соответствующие начальной и максимальной скорости; *3* — прямая теплоотвода; *4* — интегральная кривая теплоприхода. Значения параметров те же, что для рис. 1

Квазистационарный режим можно рассматривать как предельный вид неизотермического протекания реакции при $K_0 \to 0$. Величина K_0 может быть мала либо вследствие малости $\varkappa$ (условия близки к изотермическим), либо за счет того, что мало γ. Для реакций, приводящих процесс к тепловому взрыву, γ порядка 10^{-2}—10^{-3}. Поэтому квазистационарный режим самоускоряющихся реакций всегда существует и над взрывным пределом (когда $\varkappa$ не мало). Ширина области (по $\varkappa$) квазистационарного протекания предвзрывной реакции зависит от степени самоускорения. Для реакций

с нормальной кинетикой квазистационарный режим существует только под взрывным пределом за максимумом разогрева, и, естественно, интереса не представляет.

Процесс установления квазистационарного режима может быть исследован путем решения системы уравнений (1), (2) при $0 < \theta < \theta_0$ и $0 < \eta < \eta_{уст}$. Условию квазистационарности соответствует $\eta_{уст} \ll \eta_0$. В результате приближенного решения при малых значениях θ_0 (удовлетворяющих представлению $e^{\theta_0} \approx 1 + \theta_0$) получены выражения для $\eta_{уст}$ и $\tau_{уст}$

$$\ln\left(\frac{1}{1-\varkappa\eta_0}\,\frac{\eta_{уст}}{\eta_0}\right) + \varkappa\eta_0 = -\frac{(1-\varkappa\eta_0)^2}{\varkappa\gamma}\,\frac{\eta_{уст}}{\eta_0},$$

$$\tau_{уст} = -\frac{\varkappa\gamma}{1-\varkappa\eta_0}\ln\left(\frac{1}{1-\varkappa\eta_0}\cdot\frac{\eta_{уст}}{\eta_0}\right).$$

На рис. 2 приведены кривые $\theta(\tau)$, полученные численным интегрированием системы (1) — (2) и из решения системы (3) — (4) с поправкой на установление.

Если реакция протекает неквазистационарно за счет того, что недостаточно мало γ, то для $\tau_{инд}$ можно дать следующую оценку:

$$\varkappa\int_0^{\eta_{взр}}\frac{d\eta}{\theta(\varkappa,\eta)} < \tau_{инд} < \int_0^{\eta_{взр}}\frac{d\eta}{\varphi(\eta)}.$$

Нижняя оценка получена в предположении, что $\eta_{взр}$ достигается квазистационарно, верхняя — изотермически.

Квазистационарный режим удобно наблюдать на диаграмме (рис. 3), как близость интегральной кривой теплоприхода к прямой теплоотвода.

Авторы выражают благодарность акад. Н. Н. Семенову и чл.-корр. АН СССР Я. Б. Зельдовичу за ценные консультации при выполнении работы.

Поступило
3 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **13**, 738 (1939). [2] О. М. Тодес, ЖФХ, **13**, 868 (1939). [3] О. М. Тодес, П. В. Мелентьев, ЖФХ, **13**, 1594 (1939). [4] О. М. Тодес, П. В. Мелентьев, ЖФХ, **14**, 1026 (1940).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. ОБРУЧЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 III 1958)

В работе [1] была исследована специфическая адсорбция анионов хлора, брома и йода и катиона таллия на платинированном платиновом электроде методом непосредственного определения адсорбционного сдвига потенциала. Некоторый электролит, например 1*N* H_2SO_4, омывающий отполяризованный до лежащего в интервале потенциалов от 0,3 в до 0,7 в (против н. в. э.) электрод, в атмосфере азота вытеснялся электролитом, содержащим адсорбирующийся ион, после чего определялось смещение потенциала во времени, пока потенциал не приобретал нового устойчивого значения. Сдвиг потенциала может служить приближенной мерой специфической адсорбции. Кроме того, мерой адсорбции и степени десорбции катионов служило определение изменения формы анодных кривых заряжения, как это было описано ранее [1] для случая адсорбции таллия.

Рис. 1. Влияние адсорбции ионов свинца на анодные кривые заряжения платинированной Pt. *1* — в 1*N* $HClO_4$; *2* — в 1*N* $HClO_4$ + + 0,1 *N* $Pb(ClO_4)_2$; *3* — после многократного отмывания $HClO_4$ при одновременной анодной поляризации; *4* — после пребывания в $HClO_4$ в течение 20 час.

Этими методами в настоящей работе была исследована специфическая адсорбция ионов свинца, цинка и кадмия, смещающих потенциал электрода в положительную сторону. Свинец адсорбировался из 0,1 *N* $Pb(ClO_4)_2$ на фоне $HClO_4$, цинк из 0,1*N* $ZnSO_4$ на фоне 1*N* H_2SO_4, кадмий — на том же фоне из сульфата, хлорида и йодида кадмия. Адсорбционное равновесие практически достигалось через 20—60 мин.

В случае адсорбции свинца сдвиг потенциала при исходном значении потенциала 0,3 в составлял 0,46 в. Анодная кривая заряжения, снятая в растворе перхлората свинца после пребывания в нем в течение 24 час. электрода исходный потенциал которого составлял 0,3 в, не обнаруживает разделения на водородную и кислородную области (рис. 1, *2*). После многократного отмывания электрода хлорной кислотой при одновременной анодной поляризации до потенциала 1,6 в почти восстанавливается нормальная форма кривой заряжения, однако водородная часть остается несколько сокращенной, а начало окисления — смещенным к менее положительным значениям потенциала (рис. 1, *3*). При последующем пребывании такого отмытого электрода в не содержащей ионов свинца хлорной кислоте в течение 20 час. в атмосфере азота водородная часть анодной кривой укорачивается еще более и начало окисления еще сильнее смещается к менее анодным значениям потенциала (рис. 1, *4*). Последнее указывает на то, что

При соприкосновении платины с раствором $Pb(ClO_4)_2$ свинец частично проникает в глубь платины и выходит постепенно обратно на поверхность после ее очистки. Аналогичный эффект проникновения анионов в глубь платины наблюдался впервые Н. А. Балашовой методом радиоактивных индикаторов ([2]) и подтвержден настоящим методом для случая йода и таллия ([1]). Смещение начала окисления к более катодным значениям потенциала при прибавлении соли свинца к хлороплатинату при платинировании было уже описано ранее ([3]).

Опыты по адсорбции из 0,1 N $CdSO_4$ производились при исходных значениях потенциала 0,3 в и 0,6 в. В первом случае адсорбционный сдвиг потенциала составлял + 0,32 в. Анодная кривая заряжения в растворе $CdSO_4$ (рис. 2, *2*) имеет необычную форму, указывающую на значительное упрочнение связи водорода с металлом; эта искаженная анодная кривая, однако, в отличие от того, что наблюдается в большинстве случаев при наличии значительных адсорбционных эффектов, не укорочена и практически сливается с исходной кривой при 0,9 в. Отмыванием в серной кислоте при одновременной анодной поляризации до 1,6 в можно восстановить исходную форму анодной кривой заряжения (рис. 2, *3*). В случае адсорбции кадмия наблюдается более раннее окисление платины, которое наблюдалось и при адсорбции таллия и свинца, а также выход на отмытую поверхность платины кадмия из более глубоких слоев металла. Последнее явление, однако, гораздо слабее выражено, чем в случае Pb. При исходном потенциале 0,6 в адсорбционный сдвиг потенциала составлял всего 0,085 в и проникновение кадмия в глубь металла не наблюдалось.

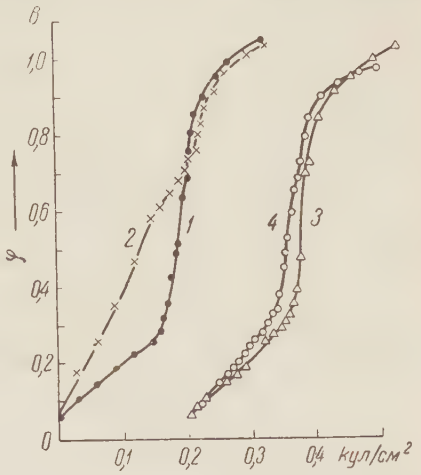


Рис. 2. Влияние адсорбции ионов Cd из сульфата кадмия на анодные кривые заряжения платинированной Pt. *1* — в 1N H_2SO_4; *2* — в 1N H_2SO_4 + 0,1N $CdSO_4$; *3* — после адсорбции из 1N H_2SO_4 + 0,1 N $CdSO_4$ при исходном потенциале 0,3 в течение 20 час. и многократного отмывания в 1N H_2SO_4; *4* — после пребывания в растворе H_2SO_4 в течение 80 час. Начало кривых *3* и *4* сдвинуто по оси абсцисс на 0,2 в

Таблица 1

Адсорбционные сдвиги потенциала (в) платинированного Pt-электрода при адсорбции $CdSO_4$, $CdCl_2$, CdJ_2, KCl и KJ. Фон 1N H_2SO_4

№ п/п.	Исходный потенциал, в	0,1N $CdSO_4$	0,1N $CdCl_2$	0,1N CdJ_2	0,1N KCl	0,1N KJ
1	0,3	0,32	0,177	—0,06	—0,06	—0,27
2	0,4		0,146		—0,12	
3	0,5		0,085			
4	0,6	0,085	—0,015	—0,3		
5	0,65		—0,085			—0,46

Нами было рассмотрено также поведение Pt-электрода в растворах хлорида и йодида кадмия. Поскольку в этих солях активными являются как катион, так и анион, то знак адсорбционного сдвига потенциала в присутствии соли зависит от значения исходного потенциала. В табл. 1 даны значения адсорбционных сдвигов потенциала в растворах сульфата, хлорида и йодида кадмия и, для сравнения, адсорбционные сдвиги потенциала в растворах хлорида и йодида калия в некотором интервале исходных потенциалов.

Как видно из табл. 1 смещение исходного потенциала в анодную сторону сопровождается уменьшением положительного сдвига потенциала в случае $CdSO_4$, переходом от положительных значений к отрицательным

в $CdCl_2$ и возрастанием абсолютного значения отрицательного сдвига по
тенциала в CdJ_2. Таким образом, более положительные значения исходног
потенциала во всех случаях благоприятствуют адсорбции аниона и мешаю
адсорбции катиона. Сдвиги потенциала, наблюдаемые в растворе солей ка

Рис. 3. Влияние адсорбции $CdCl_2$ на анодные кривые заряжения платинированной Pt. *1*—в 1*N* H_2SO_4· *2* — в 1*N* H_2SO_4 + 0,1*N* $CdCl_2$; *3* — в 1*N* H_2SO_4 после адсорбции из 1*N* H_2SO_4+0,1*N* $CdCl_2$ при 0,3 в и многократного отмывания в H_2SO_4; *4* — в 1*N* H_2SO_4 после пребывания в растворе в течение 20 час. Начало кривых *3* и *4* сдвинуто по оси абсцисс на 0,05 в

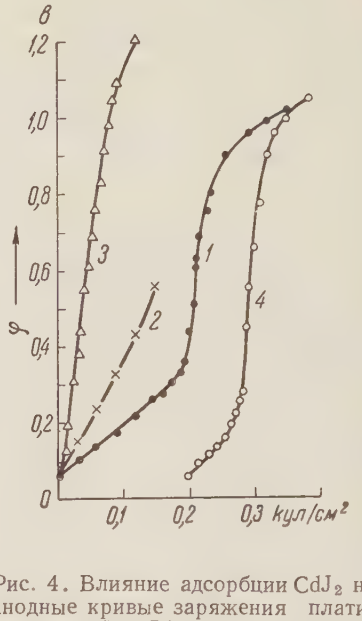


Рис. 4. Влияние адсорбции CdJ_2 на анодные кривые заряжения платинированной Pt. *1* — в 1*N* H_2SO_4; *2* — в растворе 1*N* H_2SO_4 + 0,1*N* CdJ_2; *3* — после адсорбции CdJ_2 при исходном потенциале 0,3 в, отмывания в H_2SO_4 и однократной катодной поляризации; *4* — после дальнейшего многократного отмывания в 1*N* H_2SO_4 при попеременной анодной и катодной поляризации. Начало кривой *4* сдвинуто по оси абсцисс на 0,2 в

мия, во всех случаях имеют более положительное или менее отрицательно
значение по сравнению с растворами солей калия с тем же анионом, что вы
звано наложением эффекта адсорбции катиона Cd^{2+} на эффект адсорбции ани
она. Для случая границы раствор — воздух, на которой специфическа
адсорбция катионов отсутствует, А. Н. Фрумкин (4) наблюдал более отри
цательное значение адсорбционного сдвига потенциала в присутствии CdJ_2
по сравнению с растворами KJ той же концентрации, что связывалось и
с наличием в растворе CdJ_2 комплексных анионов типа CdJ_3^-, обладающи
повышенной адсорбируемостью.

Анодные кривые заряжения, полученные в присутствии $CdCl_2$ (рис. 3, *2*
указывают на наличие прочно связанного водорода и на смещение на
чала окисления к более анодным значениям. Последнее, очевидно, надо от
нести за счет влияния иона хлора, перекрывающего смещение начала оки
ления в катодную сторону, вызванное адсорбцией кадмия. Многократно
смывание серной кислотой возвращает анодной кривой заряжения исход
ную форму (рис. 3, *3*), после чего после пребывания электрода в серной ки
слоте в течение 20 час. можно вновь обнаружить появление кадмия на по
верхности электрода (рис. 3, *4*).

Анодная кривая заряжения в растворе CdJ_2 (рис. 4, *2*) доводилась тол
ко до 0,55 в из-за наступающего при более анодных потенциалах окислени
После адсорбции CdJ_2 при потенциале 0,3 в и отмывания в H_2SO_4 пол

чается кривая заряжения (рис. 4, *3*), характерная для йода. При дальнейшем отмывании и попеременной анодной и катодной поляризации форма кривой заряжения приближается к исходной, однако водородная область остается укороченной и начало окисления смещенным к более положительным потенциалам, как это наблюдалось после адсорбции йода из растворов KJ. Задержка начала окисления после адсорбции из раствора CdJ_2 выражена слабее, чем в случае адсорбции из раствора KJ. В этом проявляется влияние ионов Cd. Влияние иона йода на форму кривой заряжения выражено сильнее после адсорбции Cd при исходном потенциале 0,6 в; начало окисления смещено в этом случае в сторону более анодных потенциалов.

Адсорбционные сдвиги потенциала в случае Zn^{2+} были выражены слабее, чем в случае других исследованных в настоящей работе катионов и составляли на фоне $1N$ H_2SO_4 при исходном потенциале 0,3 в для $0{,}1N$ $ZnSO_4$ 0,12 в и для $1N$ $ZnSO_4$ 0,31 в.

Адсорбция Li^+, Cs^+, Sr^{2+} и Ba^{2+} не могла быть обнаружена ни по искажению формы анодных кривых заряжения, ни по сдвигу потенциала. Ранее ([1]) аналогичный результат был получен в случае сульфата лантана и тория. Отсутствие заметной специфической адсорбции этих высокозарядных ионов можно связать с их большой энергией гидратации.

Приведенные результаты вместе с данными, полученными ранее для таллия на платине ([1]) и ртути ([5]), не оставляют сомнения в том, что катионы, электронная оболочка которых не обладает конфигурацией благородных газов, могут обнаруживать столь же сильно выраженную специфическую адсорбцию на поверхности металлов, как типичный поверхностно-активный анион — йод. Сопоставление данных, полученных в настоящей работе по кадмию, с данными, относящимися к адсорбции Cd на ртути ([5]), заставляет предполагать, что явления эти выражены гораздо сильнее в случае адсорбции на платине.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Обручева, ЖФХ, **32** (в печати). [2] Н. А. Балашова, ЖФХ, **32** (в печати); ДАН, **115**, 336 (1957); Zs. phys. Chem., **207**, 340 (1957). [3] А. И. Шлыгин, Уч. зап. Кишиневск. унив., **8**, 3 (1953). [4] А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., **109**, 34 (1924). [5] А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская, ЖФХ, **31**, 485 (1957); А. Н. Фрумкин, Н. С. Полянковская, ЖФХ, **32**, 157 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Я. ЦВАНКИН

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ НА ОБЛАСТЯХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ДЛИННЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 8 I 1958)

Рассмотрение современных данных о строении линейных полимеров приводит к выводу, что структурной единицей ряда полимеров является совокупность — пачка цепей, одновременно проходящих через области с разным порядком ([1]). В связи с такой моделью представляет интерес расчет дифракции на областях, состоящих из длинных молекул, оси которых параллельны друг другу. Можно представить себе упаковки параллельных цепных молекул с различной степенью порядка. Один из случаев — дифракция на «текстурированной жидкости» — рассмотрен Н. С. Андреевой и В. И. Иверонова ([2]).

В настоящей работе производится расчет рентгеновской дифракции на совокупности областей, образующих аксиальную текстуру. Области одинаковы и построены из длинных молекул, оси которых параллельны оси текстуры. Рассматриваются следующие случаи:

I. Внутри каждой области существует полный трехмерный порядок. Оси цепей образуют правильную решетку. Строго закономерными являются азимутальные повороты цепей вокруг своих осей и сдвиги цепей вдоль оси.

II. Свободное вращение и закономерный сдвиг цепей — цепи свободно вращаются вокруг своих осей, но сдвиг вдоль оси остается закономерным.

III. Свободное вращение и произвольный сдвиг — это случай одномерной дифракции, когда произволен и азимутальный поворот, и сдвиг вдоль оси. Не рассматривается, как явно нереальный, случай произвольного сдвига и строгого азимутального порядка.

I. Предполагаем, что имеется Z областей, состоящих из n цепей каждая. Цепь, в свою очередь, состоит из N одинаковых групп атомов, причем N велико. Эту повторяющуюся группу из P атомов мы будем называть ячейкой цепи. Как показано в ([3]), возможны только два типа упаковки проекций цепей в экваториальной плоскости. В одном случае все цепи трансляционно идентичны, в другом случае имеются две группы трансляционно идентичных цепей. Цепи связаны трансляционно, если они переводятся друг в друга с помощью вектора, перпендикулярного оси цепи, т. е. лежащего в экваториальной плоскости. Несвязанные трансляционно цепи отличаются сдвигом вдоль оси текстуры и поворотом вокруг этой же оси.

Рассмотрим общий случай, предположив, что все цепи в области можно разбить на две группы трансляционно идентичных цепей. Интенсивность рассеяния одной областью в электронных единицах рассеяния:

$$I = \sum_{kk'} f_k f_{k'} \exp\left(is\mathbf{R}_{kk'}\right),$$

где f_k атомный фактор; $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ и $\mathbf{R}_{kk'}$ — межатомный вектор.

Разобьем I на две части: $I = I' + I''$. В I' войдут все члены, относящиеся к суммированию по атомам трансляционно связанных цепей, а в I'' — все члены, относящиеся к парам атомов трансляционно несвязанных цепей.

Рассмотрим I''. Любой межатомный вектор $\mathbf{R}_{kk'}$ можно представить в виде:

$$\mathbf{R}_{kk'} = \vec{\rho}_{mm'} + l_{kk'}\mathbf{b} + \eta_{mm'}\mathbf{b} + \mathbf{r}_{kk'}.$$

Значками m и m' нумеруем цепи, k и k' — атомы; $\vec{\rho}$ — межцепной вектор в экваториальной плоскости; $\mathbf{b}$ — вектор вдоль оси, равный периоду цепи; l — целое число; $|\eta_{mm'}| < 1$. Обозначим составляющую $\mathbf{s}$ по оси молекулы $\mathbf{s}_b$ и в экваториальной плоскости $\mathbf{s}_r$: $\mathbf{s} = \mathbf{s}_b + \mathbf{s}_r$; аналогично для $\mathbf{r}_{kk'}$: составляющая по оси $\eta_{kk'}\mathbf{b}$, в плоскости $\vec{\rho}_{kk'}$: $\mathbf{r}_{kk'} = \vec{\rho}_{kk'} + \eta_{kk'}\mathbf{b}$, $\vec{\rho}_{mm'kk'} = \vec{\rho}_{mm'} + \vec{\rho}_{kk'}$ и $\eta_{mm'kk'} = \eta_{mm'} + \eta_{kk'}$. Любая пара ячеек дает одинаковый набор $\mathbf{r}_{kk'}$, поэтому суммирование по mm' и kk' можно разделить, и после преобразований получим (ξ — номер слоевой)

$$I'' = N^2 \sum_{mm'} \sum_{kk'} f_k f_{k'} \exp\left[i\left(\mathbf{s}_r \vec{\rho}_{mm'kk'} + 2\pi\xi\eta_{mm'kk'}\right)\right].$$

Для трансляционно идентичных цепей $\eta_{mm'} = 0$ и

$$I' = N^2 \sum_{mm'} \sum_{kk'} f_k f_{k'} \exp\left[i\left(\mathbf{s}_r \vec{\rho}_{mm'kk'} + 2\pi\xi\eta_{kk'}\right)\right].$$

Поворот областей относительно оси текстуры беспорядочен. Средняя интенсивность, рассеянная всеми областями: $\bar{I} = \bar{I}' + \bar{I}''$; φ — азимутальный угол в экваториальной плоскости. Так как

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp\left[i s_r \vec{\rho}_{mm'kk'}\right] d\varphi = J_0\left(s_r \rho_{mm'kk'}\right) \quad (J_0 \text{ — функция Бесселя}),$$

то в результате усреднения получаем

$$\bar{I}'' = N^2 Z \sum_{mm'} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0\left(s_r \rho_{mm'kk'}\right) \exp\left[i 2\pi\xi\eta_{mm'kk'}\right]; \qquad (1)$$

$$\bar{I}' = N^2 Z \sum_{mm'} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0\left(s_r \rho_{mm'kk'}\right) \exp\left[i 2\pi\xi\eta_{kk'}\right]. \qquad (2)$$

Представляют интерес дальнейшие преобразования (1) и (2) с помощью известного разложения J_0.

$$\rho_{mm'kk'} = \sqrt{\rho_{mm'}^2 + \rho_{kk'}^2 - 2\rho_{mm'}\rho_{kk'}\cos\varphi_{mm'kk'}},$$

причем, если $\alpha_{mm'kk'}$ — угол между $\vec{\rho}_{mm'}$ и $\vec{\rho}_{kk'}$, то $\varphi_{mm'kk'} = 180° - \alpha_{mm'kk'}$; тогда

$$J_0\left(s_r \rho_{mm'kk'}\right) = J_0\left(s_r \rho_{mm'}\right) J_0\left(s_r \rho_{kk'}\right) + 2\sum_{n=1}^{\infty} J_n\left(s_r \rho_{mm'}\right) J_n\left(s_r \rho_{kk'}\right) \cos n\varphi_{mm'kk'}. \qquad (3)$$

Сначала с помощью (3) преобразуем $\bar{I}'$. Так как для трансляционно идентичных цепей $\rho_{kk'} = \rho_{k'k}$ и $\eta_{kk'} = -\eta_{k'k}$, то

$$\sum_{mm'} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0\left(s_r \rho_{mm'}\right) J_0\left(s_r \rho_{kk'}\right) \exp\left[i 2\pi\xi\eta_{kk'}\right] =$$

$$= \left[n + 2\sum_{mm'}^{m'>m} J_0\left(s_r \rho_{mm'}\right)\right]\left[\sum_{k=1}^{p} f_k^2 + 2\sum_{kk'}^{k'>k} f_k f_{k'} J_0\left(s_r \rho_{kk'}\right) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'}\right].$$

$\varphi_{mm'kk'} = 180° - \varphi_{mm'k'k}$, тогда сумма $\cos n\varphi_{mm'kk'} + \cos n\varphi_{mm'k'k}$ равна нулю для нечетных n и $2\cos n\varphi_{mm'kk'}$ для n четных. Итак, суммирование

по трансляционно связанным цепям дает:

$$\overline{I'} = N^2 Z \left\{ \left[n + 2 \sum_{mm'}^{m'>m} J_0(s_r \rho_{mm'}) \right] \left[\sum_{k=1}^{p} f_k^2 + 2 \sum_{kk'}^{k'>k} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'} \right] + \right.$$
$$\left. + 8 \sum_{mm'}^{m'>m} \sum_{kk'}^{k'>k} \sum_{n \text{ четные}} f_k f_{k'} J_n(s_r \rho_{mm'}) J_n(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'} \cos n\varphi_{mm'kk'} \right\}. \quad (4)$$

Рассмотрим теперь $\overline{I''}$. Поскольку в (1) входит суммирование по несвязанным трансляционно цепям, то, вообще говоря, $\rho_{kk} \neq 0$, $\eta_{kk} = 0$ и $m \neq m'$, но $\rho_{mm'kk'} = \rho_{m'mk'k}$ и $\eta_{mm'kk'} = -\eta_{m'mk'k}$.

Сгруппировав все члены по парам $mm'kk'$ и $m'mk'k$ и разложив $J_0(s_r \rho_{mm'kk'})$ в ряд согласно (3), получим:

$$\overline{I''} = 2N^2 Z \left[\sum_{mm'}^{m'>m} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{mm'}) J_0(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{mm'kk'} + \right.$$
$$\left. + 2 \sum_{mm'}^{m'>m} \sum_{kk'} \sum_{n} f_k f_{k'} J_n(s_r \rho_{mm'}) J_n(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{mm'kk'} \cos n\varphi_{mm'kk'} \right]. \quad (5)$$

Провести для $\overline{I''}$ упрощения такого же вида, как для $\overline{I'}$, в общем виде не удается, так как, если $\eta_{kk'} = -\eta_{k'k}$, то $\rho_{kk'} \neq \rho_{k'k}$, и аналогично для $\eta_{mm'}$ и $\rho_{mm'}$.

II. В этом случае из величин, характеризующих межцепные и межатомные расстояния, $\rho_{mm'}$, $\eta_{mm'}$ и $\eta_{kk'}$ останутся без изменения, изменяться будут $\varphi_{mm'kk'}$ и $\rho_{kk'}$.

При рассмотрении случаев свободного вращения и одномерной дифракции мы не рассматриваем влияния на интенсивность изменений в расположении центров цепей в экваториальной плоскости. Заметим, что получаемые ниже формулы остаются верными и в том случае, когда нарушается правильное расположение осей цепей. $\varphi_{mm'kk'}$ принимает любые значения от 0 до 2π. Среднее значение $\overline{\cos n\varphi_{mm'kk'}} = 0$. Выделим слагаемые с $m = m'$. Тогда

$$\overline{I'} = n \left[\sum_{k=1}^{p} f_k^2 + 2 \sum_{kk'}^{k'>k} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'} \right] +$$
$$+ 2 \sum_{mm'}^{m'>m} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{mm'}) J_0(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'},$$
$$\rho_{kk'} = \sqrt{\rho_k^2 + \rho_{k'}^2 - 2\rho_k \rho_{k'} \cos \psi_{kk'}},$$

где $\vec{\rho}_k$ и $\vec{\rho}_{k'}$ — проекции $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{r}_{k'}$ на экваториальную плоскость, а $\psi_{kk'} = 180° - \gamma_{kk'}$, где $\gamma_{kk'}$ — угол между $\vec{\rho}_k$ и $\vec{\rho}_{k'}$. $\rho_{kk'}$ не постоянно, так как при независимом вращении цепей $\psi_{kk'}$ изменяется от 0 до 2π, если атомы k и k' принадлежат разным цепям. Поэтому должно быть усреднено каждое $J_0(s_r \rho_{kk'})$, входящее в сумму

$$\sum_{mm'}^{m'>m} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{mm'}) J_0(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'} \overline{J_0(s_r \rho_{kk'})} = J_0(s_r \rho_k) J_0(s_r \rho_{k'}).$$

В результате в случае свободного вращения получаем:

$$\overline{I'} = N^2 Z \left\{ n \left[\sum_{k=1}^{p} f_k^2 + 2 \sum_{kk'}^{k'>k} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'} \right] + \right.$$
$$\left. + 2 \sum_{mm'}^{m'>m} J_0(s_r \rho_{mm'}) \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_k) J_0(s_r \rho_{k'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'} \right\}. \quad (6)$$

Рассуждая аналогично, для $\overline{I''}$, получим:

$$\overline{I''} = 2N^2Z \sum_{mm'}^{m'>m} \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r\rho_{mm'}) J_0(s_r\rho_k) J_0(s_r\rho_{k'}) \cos 2\pi\xi\eta_{mm'kk'}. \qquad (7)$$

III. Поскольку усреднение для случая свободного вращения проведено, остается рассмотреть, как изменятся формулы (6) и (7), если сдвиг молекулы вдоль оси будет произвольным. Результат усреднения различен для $\xi = 0$ и $\xi \neq 0$. Если $\xi \neq 0$, то, как видно из (7), $\overline{I''} = 0$, так как $\overline{\cos 2\pi\xi\eta_{mm'kk'}} = 0$.

$\overline{\cos 2\pi\xi\eta_{kk'}} = 0$, если атомы k и k' из разных цепей и

$$\overline{I} = \overline{I'} = N^2Zn\left[\sum_{k=1}^{P} f_k^2 + 2 \sum_{kk'}^{k'>k} f_k f_{k'} J_0(s_r\rho_{kk'}) \cos 2\pi\xi\eta_{kk'}\right].$$

Для $\xi = 0$

$$\overline{I} = \overline{I'} + \overline{I''} = N^2Z\left\{n\left[\sum_{k=1}^{P} f_k^2 + 2 \sum_{kk'}^{k'>k} f_k f_{k'} J_0(s_r\rho_{kk'})\right] + \right.$$
$$\left. + 2 \sum_{mm'}^{m'>m} J_0(s_r\rho_{mm'}) \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r\rho_k) J_0(s_r\rho_{k'})\right.$$

Здесь суммирование идет по всем цепям, так как в этом случае все цепи равноправны.

В заключение отметим характерную особенность выражений для $\overline{I'}$ и $\overline{I''}$ в случае трехмерного порядка. В формулах (4) и (5) члены суммы по n содержат высокие номера функций Бесселя. Известно, что при увеличении номера первый максимум функции становится меньше и отодвигается к бóльшим значениям аргумента. Поэтому первый член, состоящий из функций нулевого порядка и не зависящий от азимутального порядка, в основном характеризует всю кривую интенсивности для малых s_r, т. е. малых θ. Вклад других членов суммы относится к тем бóльшим θ, чем больше номер этого члена. Основной результат свободного вращения заключается в отсутствии членов с J_n для $n \gg 1$, т. е. в ограничении дифракционного поля. Усреднение в результате изменений $\rho_{kk'}$ будет мало влиять на кривую интенсивности. Результатом колебаний цепей в некотором интервале углов вокруг оси текстуры также будет ограничение дифракционного поля, так как небольшие изменения $\varphi_{mm'kk'}$ тем «сильнее усредняют» $\cos n\varphi_{mm'kk'}$, чем больше n.

Для расчетов по полученным формулам необходимо знать межцепные и межатомные расстояния. Если эти величины известны, то, сравнивая результаты расчетов с экспериментом, можно изучать степени порядка в различных областях полимера. Этот вопрос будет рассмотрен в другом месте.

Данная работа выполнена под руководством проф. А. И. Китайгородского, которому автор приносит глубокую благодарность.

Поступило
6 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоид. журн., **19**, в. 2, 131 (1957). [2] Н. С. Андреева, В. И. Иверонова, Биофизика, **2**, в. 3, 281 (1957). [3] А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

БИОХИМИЯ

И. С. КУЛАЕВ и А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИФОСФАТНО-РИБОНУКЛЕИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ASPERGILLUS NIGER

(Представлено академиком А. И. Опариным 24 II 1958)

В предыдущих работах ([1–3]) было установлено наличие в Aspergillus niger двух различных фракций полифосфатов — кислоторастворимой и кислотонерастворимой. Полифосфаты кислоторастворимой фракции, видимо, находятся в клетках в свободном состоянии, тогда как полифосфаты кислотонерастворимой фракции связаны с какими-то клеточными компонентами. По данным нашей лаборатории ([1, 2, 4, 5]), полифосфаты кислотонерастворимой фракции связаны с рибонуклеиновой кислотой (РНК), образуя полифосфатно-рибонуклеиновые комплексы.

В настоящей работе для решения вопроса о реальном существовании полифосфатно-нуклеиновых комплексов нами был использован новый подход, а именно, изучение их электрофоретической гомогенности. Мицелий Aspergillus niger выращивали так, как это было описано ранее ([1]). После 30 час. роста мицелий собирали, фиксировали спиртом, высушивали спиртом и эфиром и измельчали в шаровой мельнице в течение 48 часов. 65 г высушенного и измельченного материала экстрагировали на холоду 5% трихлоруксусной кислотой для удаления кислоторастворимых полифосфатов. Кислотонерастворимый остаток экстрагировали слабой щелочью (pH 8—9) и из полученного экстракта, после предварительного удаления нуклеопротеидов, получали неочищенный препарат полифосфатно-рибонуклеинового комплекса ([1]). Выход препарата составлял 1,5 г.

В табл. 1 представлены аналитические данные, характеризующие выделенный препарат полифосфатно-рибонуклеинового комплекса на различных стадиях его очистки. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что непосредственно выделенный препарат (А) содержал значительное количество ненуклеинового фосфора, полностью гидролизующегося до ортофосфата только после 10 мин. гидролиза с 1*N* HCl, что с несомненностью указывало на полифосфатную природу этого фосфора.

Фосфор нуклеиновых кислот во всех случаях определяли спектрофотометрически, а все остальные формы фосфора — колориметрически по методу Боссе ([6]). Кроме того, в некоторых случаях определяли общий азот по Кьельдалю и углеводы с антроновым реактивом ([7]). Довольно низкие цифры общего и нуклеинового фосфора в первоначально полученном препарате (А) указывали на то, что в нем, кроме РНК и полифосфата, имелось некоторое количество сопутствующих веществ.

Для очистки препарата от этих примесей был применен метод зонального электрофореза в крахмальном блоке ([8]). Размер крахмального блока в электрофоретической кювете был 40 × 14 × 2,5 см³.

Препарат А в количестве 400 мг помещали в блок на расстоянии 5 см от катодного конца. При силе тока 90 ма, напряжении 1000 в в боратном буфере (pH 8,82) за 15 час. происходило отчетливое отделение фосфорилированной полифосфатами РНК от загрязняющих ее компонентов, в частности от белка. По окончании опыта к влажной поверхности крахмала прикладывали полоску фильтровальной бумаги, на которой получался отпечаток электрофореграммы. Полученный отпечаток разделяли на две равные продольные полосы, на одной из которых в ультрафиолетовом свете выявляли расположение РНК. Эту же часть обрабатывали затем раствором бром

Таблица 1

Характеристика препарата полифосфатно-рибонуклеинового комплекса на различных стадиях его очистки (в % на сухой вес препарата)

Аналитические показатели	Фосфор				Азот		Рибоза *	Углеводы (сантроновым реактивом)
	общий	нуклеинов.	10-мин.	неорганич.	общий	нуклеинов.*		
Препарат полифосфатно-рибонуклеинового комплекса до зонального электрофореза [А]	7,15	4,08	3,29	0,00	—	—	—	—
Препарат полифосфатно-рибонуклеинового комплекса после зонального электрофореза [Б]	9,19	6,42	2,78	0,00	11,62	10,60	26,45	11,70
Препарат полифосфатно-рибонуклеинового комплекса после электрофореза в аппарате Тизелиуса	8,9	6,9	2,09	0,00	—	—	—	—

* По расчету из нуклеинового фосфора.

фенолблау — HgCl ([9]), обычно применяемым для обнаружения белка. Другая часть отпечатка служила для обнаружения фосфора по методу Хенес и Ишервуд ([10]). Как видно из рис. 1, за время опыта РНК далеко отходила от белковой зоны, причем расположение фосфора в блоке точно соответствовало местонахождению нуклеиновой кислоты.

Рис. 1. Расположение белка (*б*), нуклеиновой кислоты (*Н. К.*) и фосфора (*Ф*) в крахмальном блоке (90 ма, 1000 в, боратный буфер pH 8,82, 15 час.)

В то же время зона, содержащая белок, совершенно не давала реакции на фосфор, что свидетельствовало в пользу связи полифосфатов не с белком, а с РНК. Для выделения разделившихся компонентов соответствующие зоны крахмала вырезали и буферный раствор, содержащий белок или РНК, отсасывали из крахмала на стеклянном фильтре. Из соответствующих фильтратов белок осаждали уксусной кислотой (pH 4;5), а РНК — спиртом при кислой реакции на конго. Оба осадка высушивали спиртом и эфиром и подвергали химическому анализу. Оказалось, что препарат белка совершенно был лишен фосфора и нуклеиновой кислоты. Препарат РНК (табл. 1) не содержал ни белка, ни углеводов. Некоторое количество углеводов, обнаруженное с антроновым реактивом, относилось, видимо, к рибозе РНК, гидролизующейся при проводившемся нами 10-минутном гидролизе только на 40%. С другой стороны препарат РНК содержал избыточный легкогидролизуемый фосфор, несомненно принадлежащий полифосфатам. Таким образом, из опыта по зональному электрофорезу со всей очевидностью вытекало, что РНК и полифосфаты локализовались в одной и той же зоне крахмального блока. Для решения вопроса о том, что эта одновременная локализация действительно связана с наличием индивидуального полифосфатно-рибонуклеинового комплекса, был поставлен ряд опытов в электрофоретическом аппарате Тизелиуса в модификации Бреслера

и Финогенова ([11]) *. Кроме того было проведено несколько дополнительных опытов в аппарате Тизелиуса — Свенссона **.

В первую очередь был поставлен опыт с механической смесью полифосфата (синтетическая соль Грэхема) и РНК, изолированной из Penicillium chrysogenum (P = 7,4%). Постановка такого опыта была необходимой для решения вопроса о том, не является ли комплекс результатом простого соосаждения двух соединений, характеризующихся близкой электрофоретической подвижностью.

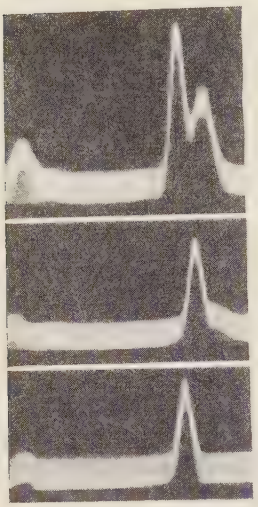


Рис. 2. Электрофореграммы нисходящей границы в опытах, проведенных в аппарате Тизелиуса — Свенссона в ацетатном буфере pH 4,5, ионной силе 0,04, при 2°; *а* — смесь РНК: полифосфат-1 : 1 через 1 час. 55 мин. F=6,15 в/см; *б* — смесь РНК : полифосфат = 3 : 1, через 1 час. 47 мин. F = 6,42 в/см; *в* — полифосфатно-рибонуклеиновый комплекс через 1 час. 34 мин. F=6, 66в/см

1% раствор этой смеси в отношении 1 : 1 диализовали при помешивании против боратного буфера (pH 9,13) в течение 3 час. и подвергали электрофорезу в том же буфере при силе тока 15 ма и 0,5°. В результате этого опыта оказалось, что при данных условиях полифосфат и РНК обладают одинаковой электрофоретической подвижностью и дают на электрофореграмме единый пик, остающийся симметричным в течение всего опыта (2,5 часа). В связи с этим встала задача подбора таких условий опыта, при которых можно было бы разделить интересующие нас соединения. Такие условия в конце концов были найдены. В ацетатном буфере pH 4,5 и ионной силе 0,04 уже через 20 мин. происходило разделение механической смеси на два очень подвижных компонента. В этом опыте приготавливали 1% раствор механической смеси синтетического полифосфата и РНК в отношении 1 : 1, который после 3 час. диализа против буфера подвергали электрофорезу при 2°, силе тока 9 ма и градиенте потенциала F 6,15 в/см. Положение компонентов на нисходящей границе через 1 час. 55 мин. после начала опыта представлено на рис. 2 *а*. В отдельных опытах, поставленных при тех же условиях, были рассчитаны величины электрофоретической подвижности полифосфата и РНК. Так как скорость движения компонентов на обеих границах довольно сильно отличалась друг от друга, мы рассчитывали, как это предлагает Свенссон ([12]), среднюю скорость движения компонента и, уже исходя из нее, — среднюю величину электрофоретической подвижности. Средняя велична электрофоретической подвижности, в отличие от подвижности на нисходящей границе, не зависит от концентрации изучаемого компонента в растворе. Так как в отдельных опытах по электрофоретическому анализу полифосфатов, РНК и полифосфатно-рибонуклеиновых комплексов мы пользовались растворами различной концентрации, расчет средних величин электрофоретической подвижности был более удобен для их дальнейшего сравнения. Величины средней электрофоретической подвижности ($-U \cdot 10^{-5}$ см^2/в·сек.) изученных препаратов в ацетатном буфере pH 4,7, ионной силе 0,04 при 0° оказались следующими: полифосфат синтетический (соль Грэхема) 13,7; полифосфатно-рибонуклеиновый комплекс 11,8; РНК 11,4.

Как видно из полученных данных, электрофоретическая подвижность полифосфата существенно отличалась от подвижности РНК. Полученная величина подвижности полифосфата хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными ([13]). Так как в комплексе, полученном нами из

* Эта часть работы была проведена в лаборатории проф. С. Е. Бреслера в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР.

** Опыты проводили в Институте биологической и медицинской химии АМН СССР.

A. niger, содержалось больше РНК, чем полифосфата, было поставлено несколько опытов с механической смесью, отношение РНК к полифосфатам в которой постепенно увеличивалось. Опыты проводились в тех же условиях, что и ранее. На рис. 2 *б* изображена электрофореграмма восходящей границы, полученная в опыте с механической смесью с соотношением РНК : полифосфат = 3 : 1. На электрофореграмме, полученной в этом опыте через 1 час 47 мин. после его начала, четко видны оба слагающих смесь компонента. В более длительном опыте, проведенном со смесью с тем же соотношением компонентов через 3 часа после начала опыта, компоненты отошли друг от друга на расстояние в 0,5 см (рис. 3 *а*).

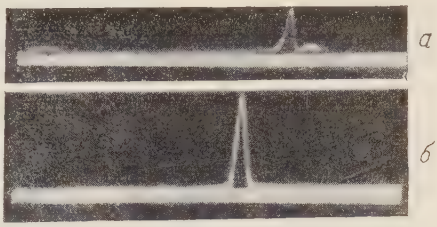


Рис. 3. Электрофореграммы восходящей границы в опытах, проведенных в аппарате Тизелиуса в модификации Бреслера и Финогенова в ацетатном буфере pH 4,7, ионной силе 0,04, при 2°; *а* — смесь РНК : полифосфат = 3 : 1, через 3 часа после начала опыта, $F = 7{,}1$ в/см; *б* — полифосфатно-рибонуклеиновый комплекс, через 5 час. после начала опыта, $F = 8{,}57$ в/см

Таким образом, при данных условиях опыта удавалось разделить механическую смесь полифосфата и РНК при различных соотношениях слагающих ее компонентов. Опыт, проведенный в тех же условиях с полифосфатно-рибонуклеиновым комплексом из Aspergillus niger, показал, как это видно из рис. 2 *в*, его электрофоретическую гомогенность. Данный препарат в этих условиях давал на электрофореграмме один пик, который оставался симметричным даже через 5 час. после начала опыта (рис. *б*).

Из приведенных выше данных следует, что электрофоретическая подвижность комплекса оказалась довольно близкой к подвижности РНК, но вместе с тем несколько сдвинутой в сторону полифосфата. По нисходящей границе электрофоретическая подвижность комплекса при 0,5% концентрации равнялась $11{,}6 \cdot 10^{-5}$ см²/в · сек. Интересно отметить, что препарат полифосфатно-рибонуклеинового комплекса, выделенный после электрофореза в аппарате Тизелиуса (табл. 1), в отношении своего химического состава остался фактически неизменным.

Таким образом, полученные в данной работе факты в значительной степени подкрепляют наше представление о наличии в клетках некоторых низших организмов, в том числе и A. niger, полифосфатно-рибонуклеиновых комплексов как реально существующих соединений.

В заключение мы приносим глубокую благодарность проф. С. Е. Бреслеру и В. Д. Успенской за помощь и интерес, проявленный ими при выполнении данной работы.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Белозерский, И. С. Кулаев, Биохимия, **22**, 30 (1957). [2] И. С. Кулаев, А. Н. Белозерский, Биохимия, **22**, 587 (1957). [3] P. S. Krishnan, S. P. Dambe, V. Bajaj, Arch. Biochem. and Biophys., **67**, № 1 (1957). [4] А. Н. Белозерский, Сообщ. и докл. на 3 Международ. биохим. конгрессе, Брюссель, 1—6 августа 1955. [5] В. Б. Корчагин. О метафосфатах дрожжей и о химической природе волютина. Кандидатская диссертация М., 1954. [6] K. Lomann, P. Langen, Biochem. Zs., **328**, 1 (1956). [7] R. Dreywood, Ind. and Eng. Chem., **8**, 499 (1946). [8] H. G. Kunkel, R. J. Slater, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **80**, 42 (1952). [9] H. G. Kunkel, A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951). [10] C. S. Hanes, F. A. Ischerwood, Nature, **164**, 1107 (1949). [11] С. Е. Бреслер, П. А. Финогенов, Биохимия, **15**, 145 (1950). [12] H. Svenson, Dissertation, Ark. Kemi, Mineral., Geol., **22A**, № 10 (1946). [13] B. Ingelman, H. Malmgren, Acta Chem. Scand., **4**, 478 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

БИОХИМИЯ

В. Е. СОКОЛОВА и О. Н. САВЕЛЬЕВА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДЕГИДРАЗ

(Представлено академиком А. И. Опариным 20 II 1958)

Исследованиями нашей лаборатории было показано ([1, 2]), что терминальные оксидазы, осуществляющие конечный этап процесса дыхания растений различаются по своему отношению к факторам внешней среды, в частности — к температурному фактору. Благодаря этому растение имеет возможность сохранять нормальный ход дыхания на фоне изменяющихся условий среды. Поскольку в процессах дыхания растительного организма помимо оксидаз, весьма существенную роль играют ферменты дегидразного комплекса, можно было предположить, что приспособление дыхательного газообмена к температурным условиям среды в какой-то мере должно определяться и характером зависимости от температуры действия отдельных дегидраз. В связи с этим, занимаясь вопросами приспособления растений к условиям существования, мы считали необходимым уделить внимание особенностям реагирования на температуру и ферментов дегидразного комплекса.

Таблица 1

Активность дегидраз семян фасоли при различных температурах (в μл O_2 на 1 г сырого веса за 1 час; средние данные)

Дегидразы	5°	10°	20°	30°	40°	45°
α-глицерофосфатдегидраза	—	0	111	106	89	70
Алкогольдегидраза	—	—	—	117	157	73
Изоцитрикодегидраза	397	847	849	642	491	—
Сукциндегидраза	—	—	0	79	145	0
Глюкозодегидраза	—	—	51	121	173	208

Первая группа опытов проводилась на семенах фасоли. Активность дегидраз при различной температуре определялась в тонких срезах проросших семян в приборе Варбурга по поглощению кислорода. Испытывались температуры 5, 10, 20, 30, 40 и 45°.

Как можно видеть из данных табл. 1, наиболее узкая температурная зона действия отмечается у сукциндегидразы, активность которой удалось уловить только в интервале 30—40°; повышение температуры до 45°, так же как и понижение ее до 20°, полностью инактивировало этот фермент. Полной противоположностью в этом отношении является изоцитрикодегидраза — фермент, обладающий резко выраженным температурным оптимумом действия при 10—20°, но вместе с тем сохраняющий высокую активность как при сравнительно пониженных, так и при более высоких температурах. Довольно широкий диапазон действия наблюдается и у двух остальных дегидраз — α-глицерофосфатдегидразы и глюкозодегидразы, однако характер реагирования этих дегидраз на температуру совершенно различен. Температурный оптимум α-глицерофосфатдегидразы расположен в интервале 20—30°; при дальнейшем повышении температуры активность этого фермента заметно снижается. Активность же глюкозодегидразы находится в прямой зависимости от температуры и неуклонно возрастает при повышении последней от 20 до 45°.

Таким образом, результаты, полученные в опытах с фасолью, целиком подтвердили наши предположения о существовании различной зависимости от температуры у ферментов дегидразного комплекса.

Аналогичные опыты были поставлены нами и со срезами тканей яблок — кожурой и мякотью. Активность дегидраз определялась в приборе Варбурга, по поглощению кислорода, при 10, 20 и 30°. Эти температуры были намечены для опытов, как наиболее близкие к тем, на фоне которых протекает рост и созревание яблок в естественных условиях.

Как показывают данные табл. 2, реакция дегидраз тканей яблок на температурные условия очень близка к той, которая наблюдалась в аналогичных опытах с дегидразами фасоли. Температурные оптимумы действия сукциндегидразы и алкогольдегидразы также сдвинуты в сторону сравнительно повышенных температур; температурный оптимум изоцитрикодегидразы располагается тоже в интервале 10—20°. В сторону повышенных температур сдвинуты и оптимумы глютамико- и лактикодегидраз, опыты с которыми на фасоли не проводились.

Таблица 2

Активность дегидраз тканей яблок при различных температурах (в µл O_2 на 1 г сырого веса за 1 час; средние данные)

Дегидразы	Кожура			Мякоть		
	10°	20°	30°	10°	20°	30°
Изоцитрикодегидраза	17	50	44	340	294	192
Сукциндегидраза	20	16	88	45	125	192
Маликодегидраза	30	98	109	82	209	265
Глютамикодегидраза	0	22	41	16	36	49
Лактикодегидраза	62	124	444	17	18	88
Алкогольдегидраза	0	0	81	0	0	39

Следует обратить внимание на некоторые попутно обнаружившиеся факты. Судя по цифрам табл. 2, наиболее высокой активностью в мякоти яблок, значительно превышающей активность других испытывавшихся дегидраз, отличаются изоцитрикодегидраза, сукциндегидраза и маликодегидраза, т. е. дегидразы цикла трикарбоновых кислот, играющие важную роль в процессах дыхания растений. Активность этих ферментов в кожуре значительно ниже, хотя продолжает оставаться несколько более высокой, нежели активность глютамикодегидразы и алкогольдегидразы. Исключением в данном случае является лактикодегидраза, активность которой в кожуре оказалась очень высокой. Поскольку роль этого фермента в процессах аэробного дыхания до настоящего времени не ясна, трудно найти объяснение столь высокой активности лактикодегидразы в растущих яблоках.

Что касается алкогольдегидразы, то полученные данные, особенно при сопоставлении их с данными по алкогольдегидразе фасоли, позволяют предположить, что температуры, при которых велись определения активности этого фермента, не обеспечивали оптимальных условий; алкогольдегидраза работала только при 30°, давая сравнительно низкие показатели активности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что различия в отношении к температурному фактору среды свойственны дегидразам в той же мере, что и оксидазам.

Для выяснения доли участия отдельных дегидраз в дыхании растений в различных температурных условиях среды необходимо было, прежде всего, подобрать такие ингибиторы, с помощью которых можно было бы отдельно инактивировать ту или иную дегидразу или группу дегидраз.

В настоящее время опубликовано значительное число работ, посвященных изучению действия различных ингибиторов на ферменты дегидразного комплекса. Однако подавляющее большинство этих исследований проводилось либо на выделенных препаратах ферментов, либо на животных тканях или бактериях; вопрос же ингибирования растительных дегидраз в живых тканях растений остается почти не затронутым.

В наших опытах в качестве ингибиторов использовались йодацетат (0,1 *М*; 0,05 *М*; 1/3000 *М*), малонат натра (0,01 *М*; 0,02 *М*; 0,005 *М*) и се-

Таблица 3

Действие йодацетатата на активность дегидраз семян фасоли

Дегидразы	Вариант *	Болтушка		Срезы (инфильтрация 10 мин. + инкубация 10 мин.)					
		1/3000 *M*		1/3000 *M*		0,05 *M*		0,1 *M*	
		относ активн.	подавл. %	относ. активн.	подавл. %	относ. активн.	подавл. %	относ. активн.	подавл. %
Глицерофосфатдегидраза с ДПН	—	5,9		50,0		4,2		9,1	
	+	2,6	56,0	4,3	91,0	0,6	86,0	0	100,0
Глицерофосфатдегидраза	—	1,7		25,0					
	+	0	100,0	3,0	88,0	—	—	—	—
Алкогольдегидраза	—	50,0		50,0		20,0		33,0	
	+	33,3	33,4	14,3	71,0	2,6	87,0	0	100,0
Изоцитрикодегидраза	—	1,4		20,0					
	+	0	100,0	1,4	93,0	—	—	—	—
Сукциндегидраза	—	6,3		50,0		7,1		5,9	
	+	4,0	37,0	4,5	91,0	0,6	92,0	0	100,0
Маликодегидраза	—	5,6		10,0		3,2		5,9	
	+	3,8	32,0	1,9	81,0	0,8	75,0	0	100,0

* Здесь и в табл. 4 знак „+" означает наличие ингибитора, знак „—" его отсутствие.

ленит натра (0,01*M*). В опытах с дрожжами и мышцами было показано ([3,4]), что низкие концентрации йодацетата (1/3000 *M*), не затрагивающие действия ряда дегидраз, почти полностью подавляют действие алкогольдегидразы. На ингибирующее действие малоната по отношению к сукцинатдегидразе имелись указания в ряде работ; в частности, было установлено ([5,6]), что малонат оказывает угнетающее действие на дыхание тканей клубней картофеля, подавляя действие сукциндегидразы.

Объектом наших исследований служили наклюнувшиеся семена фасоли. Опыты проводились в основном на срезах; йодацетат испытывался также и на болтушке. Активность дегидраз определялась при 30° в трубках Тунберга по обесцвечиванию метиленовой сини. При работе со срезами последние предварительно выдерживались в течение 10 или 20 мин. в ингибиторе.

При рассмотрении цифр, характеризующих действие на дегидразы йодацетата (табл. 3), обращает на себя внимание тот факт, что реакция дегидраз фасоли на этот ингибитор резко отличается от того, что наблюдалось ([4])в опытах с дегидразами дрожжей и мышц, в которых добавление йодацетата в концентрации 1/3000 *M*, почти полностью подавляющее действие алкогольдегидрата, совершенно не отражалось на активности сукциндегидразы, маликодегидразы и α-глицерофосфатдегидразы мышц и совсем незначительно снижало активность α-глицерофосфатдегидразы дрожжей. Между тем, в наших опытах с фасолью та же концентрация йодацетата слабее всего действовала на алкогольдегидразу, давая всего 70% подавления активности этого фермента, активность же других испытывавшихся дегидраз (сукцинат-, малико-, α-глицерофосфат- и изоцитрикодегидразы) в тех же условиях снижалась на 80—90%. Дальнейшее повышение концентрации ингибитора сопровождалось равномерным снижением активности испытывавшихся дегидраз, при очень незначительной разнице в уровнях этого снижения между отдельными дегидразами.

Несколько неожиданными оказались результаты опытов с добавлением йодацетата (1/3000 *M*) к болтушке, где можно было предполагать лишь увеличение процента подавления по сравнению с цифрами, полученными на срезах. Однако это предположение оказалось справедливым только для двух дегидраз — α-глицерофосфатдегидразы и изоцитрикодегидразы, которые в болтушке полностью подавлялись концентрацией 1/3000 *M*. Что же касается остальных испытывавшихся дегидраз, то их чувствительность к ингибитору в болтушке не только не повысилась, но даже значительно снизилась.

Таблица 4

Действие малоната и селенита на дегидразы семян фасоли (в срезах, инкубация 10 мин.)

Дегидразы	Вариант	Малонат				Селенит			
		0,005 *M*		0,01 *M*		0,02 *M*		0,01 *M*	
		относ. активн.	подавл., %	относ. активн.	подавл., %	относ. активн.	подавл., %	относ. активн.	подавл., %
Глицерофосфатдегидраза с ДПН	—	2,4		50,0		2,2		5,6	
	+	2,6	активир.	3,0	94,0	1,5	32,0	2,1	63,0
Глицерофосфатдегидраза	—	1,6		14,3		1,1		2,0	
	+	2,0	активир.	1,8	87,0	1,3	активир.	0,8	60,0
Алкогольдегидраза	—	5,0		10,0		14,3		33,3	
	+	13,0	активир.	2,9	71,0	16,7	активир.	12,5	62,0
Изоцитрикодегидраза	—	2,2		16,7		0,7		0,4	
	+	0,7	68	0,9	95,0	1,0	активир.	0,7	активир.
Сукциндегидраза	—	3,1		50,0		2,2		5,6	
	+	2,0	35	3,1	94,0	1,2	45,0	4,3	23
Маликодегидраза	—	3,4		11,1		3,7		14,3	
	+	2,6	24	2,8	75,0	2,8	24,0	6,6	54

Реакция дегидраз на действие малоната (табл. 4) значительно отличалась от наблюдавшейся при ингибировании йодацетатом. Наиболее высокий процент подавления дала средняя из испытывавшихся концентраций (0,01*M*). Более низкая концентрация (0,005 *M*), так же как и более высокая, вызывали значительно меньшее подавление, либо даже активировали отдельные дегидразы. Так, малонат в концентрации 0,005 *M* снижал активность дегидраз цикла трикарбоновых кислот на 25—68% и довольно значительно активировал глицерофосфатдегидразу и алкогольдегидразу; концентрация 0,02 *M* на 25—45% подавляла действие глицерофосфатдегидразы (в присутствии ДПН), сукциндегидразы и маликодегидразы и несколько повышала активность остальных испытывавшихся дегидраз.

Подавляющее действие селенита, испытывавшегося только в одной концентрации (0,01 *M*), в значительно большей мере сказывалось на глицерофосфатдегидразе и алкогольдегидразе; дегидразы цикла Кребса оказались более устойчивыми по отношению к этому ингибитору, вызывавшему сравнительно меньшее снижение активности у сукциндегидразы и маликодегидразы и заметно повышавшему активность изоцитрикодегидразы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что данные, полученные при испытании действия ингибиторов на дегидразы животных тканей, не могут распространяться на растительные дегидразы без предварительной проверки. Из испытывавшихся нами ингибиторов йодацетат оказался совершенно неподходящим для раздельного подавления дегидраз в растительных объектах, поскольку во всех взятых вариантах концентрации степень подавления различных дегидраз, по существу, была одинаковой. Более перспективными в этом отношении являются малонат и селенит; однако для окончательной разработки схемы избирательного ингибирования необходимы дополнительные опыты с большим набором испытуемых концентраций.

Пользуемся случаем выразить благодарность проф. Б. А. Рубину за ценные указания по настоящей работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
13 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Рубин, Е. В. Арциховская, Т. М. Иванова, Биохим плодов и овощей, сборн. 2, 21 (1951). [2] Б. А. Рубин, Е. В. Арциховская, В. Е. Соколова, Т. М. Иванова, ДАН, **85**, № 5 (1952). [3] L. F. Leloire, M. Dixon, Enzymologia, **2**, 81 (1937—1938). [4] M. Dixon, Nature, **140**, № 3549 (1937). [5] E. Barron, G. Link, K. Klein, B. Michel, Arch. Biochem., **28**, (3), 376 (1950). [6] A. Millard, Proc. Linn. Soc., **76**, 123 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕОЛОГИЯ

К. К. ЗЕЛЕНОВ

О ВЫНОСЕ РАСТВОРЕННОГО ЖЕЛЕЗА В ОХОТСКОЕ МОРЕ ГИДРОТЕРМАМИ ВУЛКАНА ЭБЕКО (о. ПАРАМУШИР)

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 III 1958)

Литогенез эффузивно-осадочных толщ, с которыми связано большое количество разнообразных полезных ископаемых, обусловливается прежде всего интенсивным развитием вулканических процессов. Мгновенное поступление в водоем огромных объемов разнообразных продуктов извержения и их последующая физико-химическая переработка приводят к существенному изменению привычного и уже в значительной степени изученного литологами хода нормальной зональной морской седиментации ([4]). При этом большая роль принадлежит гидротермальной вулканической деятельности. Водяной пар, в значительных количествах выделяющийся вместе с другими газами из магматического очага, по мере приближения к поверхности конденсируется, а сопутствующие ему газы (прежде всего HCl, HF, SO_2, NH_3, $B(OH)_3$ и др.), растворяясь в образовавшейся воде, превращают ее в смесь различных кислот. То же самое происходит и при растворении вулканических газов в подземных водах. Горячие источники такого происхождения известны во всех областях современного активного вулканизма. Они характеризуются высокой температурой, резко кислой реакцией (pH обычно 1—3), наличием свободной серной кислоты и значительным содержанием растворенного железа и алюминия ([2]).

В Советском Союзе кислые термальные источники широко распространены на островах Курильской гряды. Во многих случаях воды этих источников попадают в море, где в результате химической реакции с морской водой растворенные вещества коагулируют и образуют взвесь. Особенно ярко и наглядно этот процесс наблюдается на о. Парамушир в районе действующего вулкана Эбеко, кислые термальные воды которого стекают в Охотское море.

Вулкан Эбеко (1137 м), единственный действующий вулкан в цепи конусов хребта Вернадского, подробно описан ([1,3]). В настоящее время он находится в стадии сольфатарной и гидротермальной деятельности. На его фумарольных полях и в верхней части конуса формируются термальные источники, которые по внешним признакам разделяются на три основные группы: 1) источники, образовавшиеся в результате конденсации вулканических паров и газов, 2) высокотемпературные термы, циркулирующие на глубине по периферии вулкана, и 3) источники, формирующиеся за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения ([3]).

Источники, образовавшиеся в результате конденсации вулканических паров и газов, всегда тесно связаны с фумарольными полями, имеют весьма ничтожный дебит (порядка 0,05 л/сек), низкий pH (меньше 1,2), высокую температуру (95—97°), значительную минерализацию (до 70 г/л) и высокое содержание свободных кислот (десятки граммов на литр). По руслу такого источника обычно откладываются хлопья желтой или беловато-желтой коллоидальной серы. Высокотемпературные термы вскрыты глубокими оврагами примерно в основании верхней трети вулкана. Они обладают большим дебитом (единицы и даже десятки литров в секунду), высокой темпера-

турой (95—97°), содержанием свободной HCl более 5 г/л, заметной мин
рализацией (граммы на литр) и слабой газонасыщенностью. Многочи
ленные источники инфильтрационного происхождения характеризуют
широкими колебаниями дебита и температуры, повышенным pH (до 3—
и сравнительно небольшой минерализацией. Источники этого типа, час
сочащиеся в склонах оврагов, обычно откладывают бурые корочки лимонит

Анализы вод из источников каждой группы приведены в работе В. И
Иванова ([3]). В настоящем сообщении мы будем рассматривать лишь п
ведение железа, растворенного в этих водах *.

Термальные воды Эбеко собираются в три водотока. На восточном (Т
хоокеанском) склоне, где сосредоточена значительная часть малодебитны
фумарольных источников и множество сочащихся инфильтрационных во
гидротермы образуют лишь сравнительно небольшой кислый ручей (р
2,2, дебит 7 л/сек, $Fe^{\cdot\cdot}$ 5 мг/л, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 33,6 мг/л); основная же масса термальны
вод, представленная главным образом обильными высокотемпературным
источниками глубинной циркуляции, сбрасывается по крутому каньон
небольшой горной речки Юрьева непосредственно в Охотское море.

Истоки р. Юрьева приурочены к двум распадкам, глубоко вскрыва
щим породы древних лавовых излияний примерно на 400—500 м ни
вершины вулкана. Два холодных кислых источника и три группы горячи
источников с температурой воды 46°, pH 1,4, содержанием $Fe^{\cdot}$ 150 мг/
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 90 мг/л и общим расходом более 40 л/сек впадают в ручей правого ра
падка, который начинается из небольшого снежника на вершине с отметко
1019 м. Серия столь же многоводных горячих источников левого руча
расположена в овраге очень крутого склона г. Зеленой с дымящей фум
ролой близ ее вершины. Самый верхний источник представляет собой ва
ну, в которую из крутой стены коренных пород по трещинам с налета
ярко-желтой серы ручьями бежит кипяток. pH этой воды меньше 1
$Fe^{\cdot}$ 350 мг/л, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 8 мг/л. Древние лавы, представленные здесь андези
выми порфиритами, в руслах обоих ручьев добела осветлены. Это обусло
лено тем, что составляющие их минералы полностью разложены и в осно
ной массе замещены опалом. Там, где ручьи обоих оврагов сливают
вместе, вода имеет pH 1,5, $Fe^{\cdot}$ 50 мг/л, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 150 мг/л, а расход ее измеряет
уже сотнями литров в секунду. Приблизительно в 500 м ниже этого мес
в каньон спускается поток молодой андезито-базальтовой лавы ширин
80—100 м, образовавшийся в результате недавнего извержения Эбеко. Бл
конца этого потока наблюдается еще одна группа горячих (более 90°) ки
лых источников с довольно большим суммарным дебитом, также берущи
начало в трещинах осветленных коренных пород. pH этих вод менше 1,
$Fe^{\cdot}$ в них содержится около 700 мг/л, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 8 мг/л.

Так возникает кислая горная речка Юрьева, несущаяся стремительны
зеленоватым прозрачным потоком прямо в Охотское море. В холодные дн
от вод реки на всем ее трехкилометровом протяжении поднимаются клуб
белого пара, создающие впечатление массы кипящих источников. В доли
стоит удушливый неприятный запах.

В водах реки вниз по течению наблюдается процесс быстрого перехо
закисного железа в окисное и незначительное повышение общего содерж
ния железа в растворе. Так, в пробе, взятой после слияния всех термал
ных вод, оказалось pH 1,3, $Fe^{\cdot}$ 150 мг/л, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 120 мг/л. В пробе, взят
через 700—800 м, после впадения небольшого ручья, pH 1,4, $Fe^{\cdot}$ 20 мг/
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 200 мг/л. В пробе, взятой еще километром ниже, перед серией жив
писных водопадов в плотной неизмененной лаве, pH составило 1,6, $Fe^{\cdot}$ 10 мг
и $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 240 мг/л. В устье р. Юрьева одна проба показала pH 1,4 $Fe^{\cdot}$ 5 мг/л
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 320 мг/л; во второй пробе, взятой там же после двухдневного н
прекращающегося дождя, оказалось pH 1,5 и содержание $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 220 мг/

В общем объеме вод р. Юрьева, расход которых в устье превыша

---

* Определение pH, $Fe^{\cdot}$ и $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ выполнены в поле Р. И. Ткаченко.

1,8 м³/сек, это дает весьма внушительное количество железа, выносящегося в растворе, именно 400—580 г/сек, или около 35—50 *т* в сутки.

Картина выпадения во взвесь вынесенных в море солей очень эффектна. В море образуется шлейф плотной желтой мути с каймой голубовато-зеленого цвета, отчетливо видимый как со склонов Эбеко, так и непосредственно с моря. Ширина шлейфа обычно измеряется первыми сотнями метров, длина — километрами. Меняющееся приливно-отливное течение отклоняет его то к югу, то к северу от устья р. Юрьева. Прибрежные камни в этом районе покрыты густым красно-ржавым налетом и лишены какой бы то ни было морской фауны и флоры. Пляж усыпан трупами медуз, погибших в зоне смешения вод и выброшенных на берег. Изолиния продуктивности моря, по данным С. К. Клумова, здесь резко отклоняется от берега *.

В строении шлейфа различаются три зоны. Первая, распространяющаяся в радиусе 50—80 м от устья, представлена прозрачной водой густого ядовито-зеленого цвета и является областью самого начала смешения кислой воды р. Юрьева с морской водой. В следующей, более сбширной зоне, простирающейся до 1,5 км, наблюдается интенсивное выпадение желтых хлопьев окисного железа. Взвешенные в верхнем слое воды желтые частицы образуют густые «клубы» и «сблака» мути с очень четкой внешней границей по краю зоны. Далее следует несколько километров полупрозрачной голубовато-желтой воды без хлопьев желтой взвеси. Пробы воды, взятые вдоль шлейфа, показывают постепенное повышение pH от 1,7 в прибойной полосе до 7,6 в обычной морской воде. Содержание растворенного железа в отфильтрованной воде, довольно значительное в зоне смешения близ устья речки (240 мг/л), в начале зоны желтой мути при pH 4,4 резко падает до 7 мг/л и затем постепенно снижается до 1 мг/л. Закисного железа в зоне смешения совсем нет. Анализы морской воды показали, что шлейф распространяется только в верхнем слое на глубину около 2—3 м, несколько утолщаясь в краевой части. Взвесь делает воду очень мутной: при водолазных работах в «желтой зоне» видимость была ограничена несколькими десятками сантиметров. В зоне смешения вода прозрачна и также распределяется главным сбразом по поверхности, о чем, кроме химических анализов, свидетельствует резкое потепление верхнего слоя воды. Во время отлива шлейф прижимается непосредственно к берегу; приливные воды оттесняют его в море и как бы «расщепляют» по длинной оси, благодаря чему внутри его появляются небольшие удлиненные участки чистой морской воды.

Даже в периоды самых сильных зимних штормов шлейф смешанных вод сохраняется и служит морякам надежным ориентиром для определения местонахождения в тумане. Причина этой устойчивости заключается в следующем. С некоторым упрощением можно сказать, что повышение pH впадающих в море кислых вод происходит главным образом в результате смешения этих вод с морской водой. При этом количество морской воды, необходимое для понижения концентрации водородных ионов на каждую единицу pH увеличивается в геометрической прогрессии со знаменателем 10. Поэтому для повышения pH воды р. Юрьева (1,8 м³/сек) от 1,5 до 7,6 каждую секунду необходимо не менее $1{,}8 \cdot 10^6 = 1\,800\,000$ м³ морской воды. Именно это количество и составляет средний объем шлейфа ($3000 \times 300 \times 2 = 1\,800\,000$ м³). Таким образом, шлейф представляет собой массу морской воды, минимально необходимую для ежесекундного «раскисления» рассматриваемого кислого потока. Поэтому-то он и сохраняет свою устойчивость несмотря на то, что образовавшиеся в результате этого процесса химические соединения мгновенно ассимилируются морем и в дальнейшем распределяются согласно его гидродинамическим условиям.

Третьей артерией, выносящей термальные воды Эбеко в Охотское море, является р. Горшкова, в отличие от р. Юрьева, имеющая сравнительно большую водосборную площадь и принимающая в себя большое количество

* Устное сообщение.

крупных и мелких пресных ручьев и притоков. Отличие ее заключается также в том, что долина именно этой реки явилась местом основной разгрузки лавового потока недавнего извержения Эбеко и в верховьях от борта до борта заполнена мощной толщей свежей лавы. Выходящая из-под лавы серия обильных кислых ручьев, дающих начало р. Горшкова, имеет смешанную воду различного происхождения (температура 20—30°, pH 2,6—2,7 $Fe^{\cdot\cdot}$ 1—15 мг/л, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 6—10 мг/л). Эти воды, значительно разбавляющиеся пресной водой множества мелких ручьев и притоков, все же сохраняют высокую кислотность и при впадении в море имеют pH 3,2, $Fe^{\cdot\cdot}$ 0,6 мг/л $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 4 мг/л. Таким образом, при расходе 2 $м^3$/сек эта река выбрасывает в море около 9,2 г железа в секунду (около 0,8 т в сутки). Против ее устья также имеется небольшой голубоватый шлейф с желтой серединой, различимый только в штилевую погоду. Объем его $200 \times 50 \times 2 = 20\,000$ $м^3$ также соответствует объему воды, ежесекундно необходимой для повышения pH вод р. Горшкова от 3,2 до 7,6 ($2 \times 10^4 = 20\,000$ $м^3$).

Изложенные данные показывают, что кислые термальные воды, формирующиеся в результате вулканической деятельности, энергично воздействуют на окружающие породы и выносят в растворе значительное количество железа (и, вероятно, других элементов), несмотря на разбавление атмосферными водами.

Эти воды способны сохранять высокую концентрацию водородных ионов (низкий pH) и удерживать железо и другие элементы в растворе на расстояние до нескольких километров от берега.

Железо, вынесенное термальными водами в море, коагулирует и образует взвесь, которая распределяется затем соответственно с условиями гидродинамического режима водоема.

Эти данные могут помочь правильному пониманию некоторых особенностей осадконакопления в зонах активного вулканизма и выявлению существенных источников таких полезных ископаемых, как железо и, вероятно, алюминий, марганец и др.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Горшков, Бюлл. Камчатск. вулканол. ст. АН СССР, № 22 (1954). [2] В. В. Иванов, Тр. лаб. вулканол. АН СССР, в 12 (1956). [3] В. В. Иванов, Геохимия, № 1 (1957). [4] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕОЛОГИЯ

В. А. ЗУБАКОВ

КОРРЕЛЯЦИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЛЕДНИКОВОЙ И ВНЕЛЕДНИКОВОЙ ЗОН ПРИЕНИСЕЙСКОЙ СИБИРИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым I 2 1958)

В течение 1954—1957 гг. автор имел возможность в ходе полевых исследований сопоставить разрезы четвертичных отложений долины Енисея на участке от Красноярска до устья, протяжением около 2000 км, и связать в результате этого стратиграфию зоны морских трансгрессий, ледниковой зоны и внеледниковой зоны в рамках единой схемы четвертичных отложений Приенисейской Сибири (табл. 1) *.

В основу стратиграфического расчленения четвертичных отложений положено понятие о климатической фазе, под которой понимается сравнительно длительный отрезок времени с более или менее постоянным положением ландшафтно-географических зон. Резкие изменения зональности, со смещением в несколько сотен километров, рассматриваются как смена климатических фаз.

Отложения, формирующиеся на протяжении климатической фазы, принимаются за самостоятельный стратиграфический горизонт. Всего выделяется десять климатических фаз и десять отвечающих им стратиграфических горизонтов, сопоставляемых с ярусом единой стратиграфической шкалы, принятой для четвертичной системы. В том числе выделяется четыре холодных фазы с соответствующими им ледниковыми горизонтами: демьянским ([15]), самаровским, енисейским ([16]) и зырянским ([1]) и три разделяющих их теплых фазы, соответствующих межледниковым горизонтам: тобольскому ([15]), самбургскому ([16]) и казанцевскому ([1]). Ледниковые фазы характеризуются смещением тундровой зоны на 600—800 км к югу, межледниковые — восстановлением географической зональности, близкой к современной.

Необходимо отметить, что стратиграфические, т. е. климатостратиграфические, границы далеко не всегда совпадают с литолого-фациальными границами и уступами речных террас. Как показало палинологическое изучение разрезов речных террас, формирование большинства из них относится к концу теплой фазы и первой половине холодной, т. е. в общем соответствует времени с более влажным климатом, тогда как врез падает на конец холодной фазы и начало теплой, т. е. на время с более сухим климатом. Очевидно, что эта закономерность определяется связью между климатом и гидрологическим режимом реки.

Имеющийся материал позволяет кратко охарактеризовать основные этапы палеогеографического развития Приенисейской Сибири в четвертичное время.

Фаза I (N_2—Q_1). Господство процессов пенепленизации страны. Кора выветривания. Появление хвойной тайги.

* Схема корреляций составлена на основе собственных материалов с привлечением литературных данных ([1—13,15,16]), а также данных В. В. Зауер, М. Н. Бойцова, С. Л. Троицкого, Е. С. Малясовой, А. И. Животовской, М. Г. Кипиани, С. Г. Мирчинк, К. В. Боголепова, Н. Б. Семихатовой, З. В. Алешинской, материалов экспедиций ВСЕГЕИ, Гидропроекта, Аэрогеологического треста и нефтяных организаций.

Фаза II (Q_1^1). Глубокое эрозионное расчленение страны и шельфа Карского моря (до 150—180 м глубиной). Постепенное похолодание. Полное исчезновение реликтов плиоценовой флоры.

Фаза III (Q_1^2d). Демьянское оледенение. Смещение тундры до 58—59° с. ш. Блоковые опускания. Глубокая ингрессия моря на севере, повидимому, синхронная оледенению, озерный режим на юге. Bison cf. schoetensacki Fr. Флора «сизых суглинков» ([15]).

Фаза IV (Q_2^1tb). Тобольское межледниковье. Темнохвойная тайга и лесостепь с единичными представителями широколиственных пород продвигаются к северу до 61°30′ с. ш. К югу от 58°30′ с. ш. — тайга с дубом ([11,13]). Хозарская фауна ([2, 11,12]). Господство озерного режима. Флора «диагонально-слоистых песков» ([15]).

Фаза V (Q_2^2 sm). Самаровское оледенение. Смещение тундры на юг до 59—60° с. ш. Еще большее обводнение низменности. Мустьерская стоянка на Енисее ([8]).

Фаза VI (Q_3^1sb). Самбургское межледниковье ([14]). Некоторый эрозионный врез, сменившийся затем трансгрессией моря. Бореальная фауна моллюсков с Cyprina islandica L. Продвижение темнохвойной тайги с единичной липой до 61°30′ с. ш. ([16]). В бассейне р. Ангары тайга с дубом и грабом. Остатки хозарской фауны ([11,13]).

Фаза VII (Q_3^2e). Енисейское оледенение, совпавшее с максимумом санчуговской трансгрессии ([3,14]). Арктическая фауна моллюсков с Portlandia arctica G. Смещение лесотундры до 60—61° с. ш. ([14,16]). Ориньякская фауна с песцом и шерстистым носорогом в бассейне р. Ангары ([11,12]).

Фаза VIII (Q_3^3k). Казанцевское межледниковье. Регрессия моря, появление бореальной фауны моллюсков с Cyprina islandica L. ([1]). Продвижение темнохвойной тайги до 66° с. ш. Широколиственные породы на Ангаре отсутствуют ([13]).

Фаза IX (Q_3^4z). Последнее, зырянское оледенение ([1]). Смещение тундры и лесотундры до 61—62° с. ш. Интенсивные блоковые поднятия, речной врез, регрессия моря, осушение части шельфа. Мадленские стоянки на Енисее и Ангаре ([8,2,11,12]).

Фаза X (Q_4). Послеледниковое время с рядом более мелких климатических колебаний (каргинское, сартанское и современное время). Вымирание мамонтовой фауны, формирование современных геоботанических ландшафтов. Мелкие колебания уровня моря. Азильские и неолитические стоянки в долинах Ангары и Енисея ([1,5,11,12]).

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
31 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Сакс, Тр. Научно-иссл. инст. геологии Арктики, 77 (1953). [2] Н. И. Соколов, Тез. докл. Всесоюзн. Межведомств. совещ. по изучению четвертичн. периода, 1957, стр. 69. [3] С. А. Архипов, Тр. Межведомств. совещ. по разработке унифицир. стратигр. схем Сибири 1956 г., Л., 1957, стр. 410. [4] Г. И. Амурский, Н. В. Дренов, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 3 (1956). [5] Л. Н. Ивановский, Тр.. Томск, гос. унив., 132 (1954). [6] Л. А. Рагозин, С. В. Сухов, Вопросы географии Сибири, 2, 1951. [7] Б. В. Мизеров, Тр. Горно-геологического инст. Зап.-сиб. фил. АН СССР, в. 15 (1956). [8] В. И. Громов, Тр. ИГН АН СССР, в. 64, геол. сер., 17 (1948). [9] М. П. Нагорский, Вестн. Зап.-Сиб. геол. треста, № 5 (1937). [10] С. В. Эпштейн, Тр. Межведомств. совещ. по разработке унифицир. стратигр. схем. Сибири 1956 г., Л., 1957, стр. 492. [11] С. С. Воскресенский, там же, стр. 542. [12] Э. И. Равский, М. Н. Алексеев, Н. С. Чеботарева, там же, стр. 527. [13] М. П. Гричук, ДАН, 102, № 2 (1955). [14] В. А. Зубаков, ДАН, 115, № 6 (1957). [15] В. Н. Сукачев, Тр. СОПС, Экс. АН СССР 1932 (1933). [16] В. В. Зауер, В. А. Зубаков, ДАН, 120, № 1 (1958).

Таблица 1

Отдел (эпоха)	Ярус (век)	Ледниковая зона			Внеледниковая зона	
		Область зырянского оледенения, 72°—66° с. ш.	Область енисейского оледенения, 66°—61°30′ с. ш.	Область самаровского оледенения, 61°30′—60° с. ш.	Енисей, Чулым, низовья Ангары, 58°30′—56° с. ш.	Среднее и верхнее течение р. Ангары
Современный	Послеледниковый Q_4	2. Пойма (10—17 м). Тундра, лесотундра, редколесье с лиственницей, березой и елью	2. Пойма (12—18 м). Северная заболоченная тайга	2. Пойма (10—15 м). Средняя темнохвойная тайга	2. Пойма (6—12 м). Южная пихтово-еловая тайга, на юге лесостепь. Неолит	2. Нижняя пойма (3—4 м). Неолит в основании почвы I н.-п. террасы. Южная тайга
		1. Каргинская терраса (22—35 м). Продвижение тайги на север. Торфяники. Поздний мамонт, мускусный бык	1. I н.-п. (22 м) и II н.-п. (30—35 м) террасы. Кедрово-еловая тайга. Поздний мамонт	1. I н.-п. (15—19 м) терраса. Поздний мамонт	1. I н.-п. (12—14 м) терраса. Стоянка „Переселенческий пункт". Фауна северного оленя, мамонт и песец исчезают. Ксеротермическая эпоха	1. Высокая пойма (5—7 м), верхи I н.-п. (10—12 м) террасы. Стоянка Усть-Белая (азиль) Темно- и светлохвойная тайга
Верхний	II верхнеледниковый — зырянский Q_3^4z	Ледниковые отложения Зырянского оледенения. Две стадии	Фарковские слои, III н.-п. (40—65 м) терраса и верхи IV н.-п. террасы с „ледяными клиньями". Березово-травянистое редколесье. Мамонт	II н.-п. (25—30 м) терраса — немые пески	II н.-п. (18—25 м) терраса. Почвенные льды. Стоянка Афонова гора II (мадлен). Мамонт, северный олень, песец, бизон, сайга	Низы I н.-п. и верхи II н.-п. (16—18 м) террасы. Стоянка Кайской горы (мадлен). Мамонт, сайга, короткорогий бык, лось, лошадь. Сосново-березовое редколесье (лесотундра)
	II верхнемежледниковый — казанцевский Q_3^3k	Казанцевская свита — пески с Cyprina islandica L., Mytilus edulis L. Редколесье и северная тайга	IV н.-п. (55—110 м) терраса. Еловая тайга, торфяники	Врез	Врез	Низы II н.-п. (15—18 м) террасы. Темнохвойная тайга.
	I верхнеледниковый — енисейский Q_3^2e	Верхняя половина санчуговской свиты — осколчатые суглинки с галькой (айсберговая морена). Арктическая фауна: Portlandia arctica G., P. lenticula M., Arca glacialis G.	Енисейский ледниково-морской горизонт. Арктическая фауна: Portlandia arctica G., P. lenticula M., Astarte crenata G. Березово-травянистое редколесье. Арктическая диатомовая флора	III н.-п. (45—55 м) терраса. „Ледяные клинья" на IV н.-п. террасе	Верхи III н.-п. (24—35 м) террасы. Заболоченная тайга северного типа. Стоянка Коровий Лог. Ориньякская фауна: песец, мамонт, северный олень, шерстистый носорог, лошадь	Верхи III н.-п. (20—25 м) террасы. «Ледяные клинья», морена долинных ледников у Байкала. Ориньякская фауна: мамонт (ранний), шерстистый носорог, коротконогий бизон, волк, лошадь, песец, северный олень. Светлохвойная тайга (пихты и кедра нет)
	I верхнемежледниковый-самбургский Q_3^1 sb	Низы санчуговской свиты на р. Агапе с Balanus hamery Asc., Mytilus edulis L. Мессовские пески с Macoma baltica L., Cyrtodaria jenisseae Sacks	Оплывнинские и хахалевские слои. Пихтово-еловая тайга с единичной липой. Торфяники. На севере морские слои с Cyprina islandica L., Macoma baltica L.	IV н.-п. (65—90 м) терраса. Елово-сосновая тайга с пихтой и кедром	Низы III н.-п. (?) и IV н.-п. (40—50 м) террас. Сосново-елово-пихтовая тайга с примесью дуба, липы и орешника, переходящая в лесостепь	Низы III н.-п. и IV н.-п. (30—40 м) террас. Хозарская лошадь, длиннорогий бизон. Темнохвойная тайга с примесью дуба, липы, орешника, лещины, граба
Средний	Среднеледниковый—самаровский Q_2^2sm	2. Остатки морены самаровского горизонта. 1. Подморенные пески Норильской долины с остатками слона, переходного от трогонтериевого к мамонту. Пески погребенного каньона Усть-Порта с древесиной лиственницы (?)	2. Морена самаровского горизонта — к северу от 63° с. ш. погружена ниже уровня рек. Арктическая диатомовая флора. 1. Туруханские пески с Balanus sp., Saxicava arctica L.	2. Морена и флювиогляциальные слои самаровского горизонта, на юге замещаются осадками приледникового озера (ярцевские слои). Тундра и лесотундра. 1. Туруханские пески и погребенные болотные почвы с Selaginella selaginoides L. Березово-травянистое редколесье	2. Ярцевские слои с карликовой березкой в Абалаково. Низы IV н.-п. (50 м) террасы у Красноярска. Стоянка Ланкова лога (мустье). Шерстистый носорог, мамонт, бизон, северный олень. 1. V н.-п. (65—80 м) терраса	V н.-п. (45—60 м) терраса. Верхняя морена сухого лога. Криотурбации. Верхи озерной толщи Предсаянья (70 м терраса). Лесотундра. Шерстистый носорог
	[redacted] ледниковый-тобольский Q_2^1tb	[redacted]лины погребенного [redacted]ьона Усть-Порта с [redacted]скими диатомеями. [redacted]га (?). 200 м терраса Норильской долины с остатками трогонтериевого слона	Верхи озерных отложений пантелеевской свиты с торфами и семенной флорой: Picea obovata L., Potamogeton natans L., Sparganium glomeratum Fr., Selaginella selaginoides L. и др. В развитии растительности сменяется три подфазы: еловой тайги с пихтой, березовой лесостепи с единичной липой и орешником и еловой тайги с кедром		VI н.-п. (100—120 м)—„торгашинская" терраса. Верхи погребенных долин Казачинска и Причулымья	Верхи толщи погребенных долин. Низы озерной толщи водораздельного плато Присаянья. Темнохвойная тайга с единичным орешником, дубом и сосной секции Strobus. Стоянка Малый Кот (мустье) в лессах VI н.-п. террасы. Трогонтериевый слон
Нижний	Нижнеледниковый — демьянский Q_1^2d	Валунник погребенного каньона Усть-Порта (?), нижняя морена самбургской скважины. Пески и глины Котуйской скважины с Portlandia lenticula M., Nucula sp.	Низы пантелеевской свиты, морена в Фарково и на р. Сарчихе. Единичная пыльца берез и споры	Флювиогляциальные пески по рр. Сыму и Орловке (?)	2. Низы толщи погребенных долин с остатками бизона Шотензакка в Причулымье. Ярские и асиновские флювиогляциальные галечники с миндельской семенной флорой	VI н.-п. (65—70 м) терраса с сильно минерализованными остатками лошади. Нижняя морена Сухого лога. Низы толщи погребенных долин (?)
	Доледниковый Q_1^1	Подводный каньон на шельфе Карского моря (?)	Свита завального яра — пески погребенных речных террас древней долины с галькой Енисейского кряжа. Кедровая тайга		1. Водораздельные галечники и пески Красноярского плато, аллювиального, а может быть и флювиогляциального генезиса	VII н.-п. (75—85 м) терраса с Equus cf. süssenbornensis. Смешанные леса из пихты, ели, кедра и сосны секции Strobus с единичными дубом, вязом, тсугой и птерокарией
	Переходный от плиоцена к четвертичному N_2—Q_1	?	Пески и галечники высоких террас правобережья Енисея (180—320 м). Покровные суглинки 320 м останцов. Темнохвойная тайга с примесью сосны секции Strobus, карии, птерокарии, тсуги, березы и ольхи	Бурые и красноцветные глины Красноярского плато, таежные глины Причулымья, асташевская свита Енисейского кряжа (?). Пыльца широколиственных и хвойных пород		VIII н.-п. (90—120 м) терраса. Единичная четвертичная пыльца при обилии третичной. Сильно минерализованные остатки Cervus (Megaceros)

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Ю. П. МЕЛЬНИК

СЛУЧАЙ ПЕРЕХОДА МАРТИТОВЫХ РУД В МАГНЕТИТОВЫЕ В САКСАГАНСКОМ РАЙОНЕ КРИВОРОЖСКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 28 II 1958)

Подавляющее большинство известных рудных залежей Саксаганского района сложено окисленными рудами, имеющими мартитовый, гематито-мартитовый или гетито-гематитовый состав. Магнетитовые руды встречены только на значительных глубинах в виде отдельных гнезд небольших размеров, которые размещаются непосредственно ниже известных мартитовых руд или образуют самостоятельные мелкие залежи среди неокисленных железистых пород. Такие залежи отмечались на рудниках им. Кирова (3), им. Ленина и «Большевик», но незначительные размеры оруденения и отсутствие доступных для изучения переходов магнетитовых руд в мартитовые не позволили провести достаточно полное сопоставление неокисленных и окисленных руд.

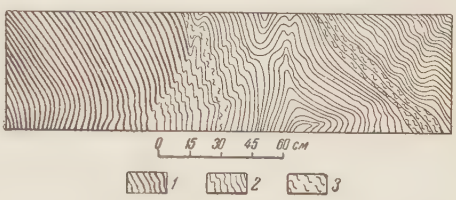


Рис. 1. Складчатый контакт магнетитовой руды с роговиками четвертого железистого горизонта. *1* — магнетитовый роговик (черное — кварцевые прослои), *2* — магнетитовая руда, *3* — прослои хлоритового сланца

Значительно больший интерес представляют неокисленные руды рудника им. Фрунзе, которые слагают крупную залежь Северную, мощностью до 50 м и длиной свыше 400 м. Эта залежь образовалась при оруденении магнетитовых роговиков четвертого железистого горизонта в антиклинальной части Саксаганской полосы. Контакт руд с вмещающими породами складчатый, причем руды непосредственно у контакта интенсивно смяты в асимметричные открытые складки, осложненные микроплойчатостью (рис. 1). При переходе вмещающих роговиков в руды наблюдается постепенное выклинивание кварцевых прослоев, что характерно и для залежей мартитовых руд (1).

До глубины 220—250 м руды залежи Северной почти полностью окислены и представлены мартитовыми и магнетито-мартитовыми разностями. На глубине 280 м руды окислены только в висячем боку залежи у контакта с породами верхней свиты и местами в южном торце на контакте с вмещающими роговиками. Окисленные руды иногда располагаются среди неокисленных руд в виде языков, вытянутых линз и полос различной мощности (рис. 2). На глубине 400—500 м встречены только неокисленные магнетитовые руды.

Неокисленные руды не являются однородными по минеральному и химическому составу; выделяются кварцево-магнетитовые, карбонатно-магнетитовые и силикатно-магнетитовые руды, причем состав последних значительно отличается от состава вмещающих железистых пород. Поскольку при окислении кварцево-магнетитовых и силикатно-магнетитовых руд образуются различные типы мартитовых руд, нами будут кратно рассмот-

рены взаимоотношения выделенных выше разновидностей неокисленны руд. Карбонатно-магнетитовые руды встречены только на значительны глубинах, и нигде не встречено переходов их непосредственно в окислен ные руды.

Кварцево-магнетитовые руды располагаются преимущественно у кон такта с вмещающими железистыми роговиками, образуя своеобразну кайму в периферических частях залежи. Ширина этой каймы обычно н превышает 2—3 м, и лишь в южном торце выделяются участки ширино до 5—7 м.

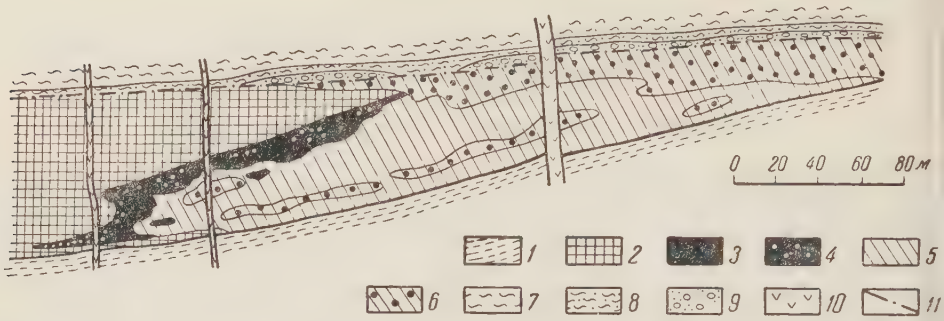


Рис. 2. Схематический план распространения магнетитовых и мартитовых руд в залеж «Северная» (горизонт 280 м). Средняя свита Криворожской сери *1* — сланцы и безрудные роговики третьего и четвертого сланцевых горизонтов, *2* — ма нетитовые роговики четвертого железистого горизонта, *3* — кварцево-магнетитовые руд *4* — плотные мартито-магнетитовые и мартитовые руды, *5* — силикатно-магнетитовые руд *6* — силикатно-мартитовые и мартитовые руды средней плотности; верхняя сви Криворожской серии: *7* — охристо-глинистые сланцы, *8* — охристо-глинист сланцы, переслаивающиеся с гётито-мартитовыми и лимонитовыми рудами, *9* — гемат товые и гётито-гематитовые руды, *10* — диабазы, *11* — тектонический контакт пород сре ней и верхней свит

Силикатно-магнетитовые руды слагают центральную часть залежи лежачий бок. Основная масса этих руд имеет хлорито-магнетитовый соста значительно менее распространены мусковито-магнетитовые руды, распол женные среди хлорито-магнетитовых руд в виде прослоев и линз.

Главным рудным минералом всех типов неокисленных руд являетс магнетит, слагающий прослои мощностью 3—10 мм, в которых он набл дается в виде полиэдрических сростков, скоплений и сплошных масс. Обы ной составной частью является также гематит, содержание которого коле лется от 2 до 30%. Нами выделено три генерации этого минерала. Мельча шие листочки и чешуйки гематита 1-й генерации слагают тонкие (до 1—2 м прослои, которые переслаиваются с магнетитовыми прослоями, образу типичную полосчатую текстуру. Гематит 2-й генерации образует сравн тельно крупные пластинки и таблички, расположенные как в магнетитовы так и в гематитовых прослоях. Гематит 3-й генерации образует вытянуты пластинки и иглы, которые выполняют секущие и послойные прожилк Наибольшее распространение в магнетитовых рудах имеет гематит 1-й 2-й генераций, значительно реже встречается гематит 3-й генерации.

Основным нерудным минералом кварцево-магнетитовых руд являетс кварц. В силикатно-магнетитовых рудах преобладают хлориты и муск виты. Переход от кварцево-магнетитовых к силикатно-магнетитовым руда во всех случаях постепенный, причем удается проследить отдельные стад замещения кварца хлоритами и мусковитом. Мусковит в рудах являет характерным новообразованием, поскольку он нигде во вмещающих пор дах не встречен. Детальное изучение взаимоотношений кварцево-маг титовых и силикатно-магнетитовых руд показало, что образование хл ритов и мусковита было вызвано метасоматическими процессами, котор

изменили кварцево-магнетитовые руды. Результаты химических анализов, представленные в табл. 1, показывают, что в метасоматически измененных рудах увеличивается содержание алюминия и магния, однако качественный состав (по данным спектральных анализов) не изменяется.

Таблица 1

Химический состав руд залежи Северная (в процентах)

№№ п.п	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O+K_2O	P_2O_5	SO_3	П. п. п.	Сумма
1	20,76	0,01	0,15	54,10	22,47	0,02	0,54	0,21	0,28	0,05	0,07	1,14	99,80
2	4,28	0,02	0,36	71,38	21,89	0,02	0,79	0,28	0,18	0,05	0,06	0,53	99,84
3	3,22	0,28	2,65	67,66	23,55	0,08	1,77	0,14	0,21	0,23	0,12	0,44	100,35
4	4,83	0,03	2,09	57,30	33,32	0,03	1,62	0,06	0,08	0,07	0,02	3,00	99,45
5	17,56	нет	0,38	70,30	10,12	0,05	0,98	0,23	0,41	0,14	0,02	0,30	100,49
6	13,30	0,09	2,67	80,50	0,71	0,02	0,18	0,20	0,07	0,10	0,02	1,48	99,34
7	0,72	0,11	1,97	85,21	2,44	0,09	2,10	2,52	0,10	0,18	0,06	4,76	100,26

Примечание. 1 — бедная кварцево-магнетитовая руда, 2 — богатая кварцево-магнетитовая руда, 3 — силикатно-магнетитовая руда, 4 — силикатно-магнетитовая руда, 5 — плотная кварцево-магнетито-мартитовая руда, 6 — плотная кварцево-мартитовая руда с примесью каолинита, 7 — силикатно-карбонатно-мартитовая руда.

При окислении кварцево-магнетитовых руд образуются плотные кварцево-мартитовые руды. Окисленные руды этого типа слагают участки неправильной формы, расположенные среди полуокисленных разностей в висячем боку и в южном торце залежи. В южном торце залежи иногда встречаются мартитовые руды средней пористости (до 10%), в которых отдельные округлые поры и полости выщелачивания видны невооруженным глазом. Текстура руд, форма и размеры отдельных минералов при окислении совершенно не изменяются, хотя иногда мартитовые руды кажутся менее крупнозернистыми, что вызвано разделением скоплений и сростков магнетита на отдельные монокристаллы. Единственным изменением минерального состава при окислении кварцево-магнетитовых руд является мартитизация магнетита, которая обычно начинается на периферии и неравномерно проникает внутрь зерен, что приводит к образованию петельчатых или решетчатых структур. Мартит развивается более интенсивно в сростках магнетита, чем в отдельных кристаллах правильной формы, что обусловлено, по-видимому, наличием тонкой поперечной трещиноватости в рудных прослоях.

Плотные кварцево-мартитовые руды залежи Северная по составу, физическим свойствам, текстурным и структурным особенностям не отличаются от плотных мартитовых руд других залежей Саксаганского района, где не встречаются неокисленные руды ([2]).

При окислении силикатно-магнетитовых руд образуются силикатно-мартитовые и мартитовые руды средней плотности, которые слагают основную часть залежи Северной на верхних горизонтах эксплуатации и широко распространены в висячем боку залежи на горизонте 280 м, где можно наблюдать все стадии перехода неокисленных руд в окисленные. Мощность переходной зоны, сложенной частично окисленными рудами, колеблется от 2 до 10 м. Переход к магнетито-мартитовым рудам в пределах этой зоны постепенный и при полевых наблюдениях не улавливается, поскольку изменяется только содержание мартита, которое устанавливается в аншлифах или химическим анализом. В частично окисленных рудах силикаты совершенно не изменяются, но в силикатно-мартитовых рудах, содержащих 5—10% магнетита, наблюдается переход мусковита в гидромусковит (дамурит) с мельчайшими включениями глинистых минералов.

В полностью окисленных рудах хлориты и мусковит превращены в глинистые минералы типа каолинита и гидрослюды и в гидроокислы железа. Местами каолинит образует сплошную спутанно-волокнистую массу, которая полностью заполняет пространство между мартитовыми зернами. В глинистой массе наблюдаются отдельные бурые пятна гидроокислов железа. В полностью окисленных рудах пористость увеличивается до 15%, значительно уменьшается прочность, но структурные особенности и полосчатость руд сохраняются.

Мартитовые руды, образовавшиеся при окислении магнетитовых руд, резко отличаются от гематитовых и гетито-гематитовых руд, приуроченных к метапесчаникам и охристо-глинистым сланцам верхней свиты.

Тесная связь окисленных и неокисленных руд, приуроченность первых к верхним горизонтам эксплуатации и к тектоническому контакту пород средней и верхней свит и наличие постепенных переходов при сохранении структурно-текстурных особенностей, бесспорно, говорят о том, что мартитовые руды образовались при окислении магнетитовых руд гипергенными нисходящими водами.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Н. Белевцев, Железные руды Криворожского железорудного бассейна, 1955. [2] Я. Н. Белевцев, Р. П. Дубинкина, ДАН, 96, № 2 (1954). [3] Г. В. Тохтуев, Геол. журн. АН УССР, 15, в. 1 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Г. И. НЕМКОВ

О НАХОДКАХ В ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮГА СССР РАНЕЕ НЕ ИЗВЕСТНЫХ РОДОВ КРУПНЫХ ФОРАМИНИФЕР И ИХ ЗНАЧЕНИИ ДЛЯ СТРАТИГРАФИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 7 III 1958)

В палеогеновых отложениях юга СССР широко распространены крупные фораминиферы сем. Nummulitidae, которые давно используются для стратиграфических целей. Кроме ранее описанных у нас родов Nummulites, Assilina, Operculina, Heterostegina, Miscellanea, Pellatispira, Sideolites и Arnaudiella, найдены представители родов Grzybowskia, Operculinoides, Operculinella и Spiroclypeus. Эти находки сильно изменяют намеченные ранее ареалы распространения указанных родов и открывают новые возможности для широких стратиграфических сопоставлений.

Род Grzybowskia установлен в 1950 г. польским геологом Ф. Беда ([6]) в верхнем эоцене Карпат. Раковина Grzybowskia инволютная, чечевицеобразная, выпуклая в центре. Камеры простые в начальных оборотах, в последующих подразделены на вторичные камерки. Этот род очень близок к гетеростегинам и отличается от них формой вторичных камерок.

В 1957 г. Ф. Беда ([7]) описал из верхнего эоцена Карпат два вида Grzybowskia multifida Bieda и G. reticulata (Rütimeyer).

Первый из них был обнаружен нами в 1955 г. в Ю. Армении близ сел. Карабаглар в прослое известняка, переполненного нуммулитами. Среди последних встречаются гигантские Nummulites millecaput Boubée (свыше 100 мм в диаметре) и крупные D. perforatus (Montfort). Этот горизонт раньше относился к среднему эоцену — главным образом потому, что в нем отсутствуют нуммулиты крупных размеров ([1,4]). Однако находки Grzybowskia multifida Bieda (рис. 1, *2*, *3*), мелких фораминифер Globigerinoides subconglobatus Chalilov и Hantkenina alabamensis Cushman и особенно нуммулита Nummulites fabianii (Prever) позволяют считать этот горизонт верхнеэоценовым. Учитывая, что Nummulites millecaput и N. perforatus встречаются в верхней части среднего и нижней части верхнего эоцена, горизонт с крупными нуммулитами и гжибовскими следует отнести к нижней части верхнего эоцена. А. А. Габриелян ([2]) пока воздержался от решения вопроса о возрасте этого горизонта и назвал его переходным от среднего к верхнему эоцену. Сейчас есть достаточные основания считать горизонт с крупными нуммулитами Ю. Армении не переходным, а верхнеэоценовым.

Род Operculinoides * установлен в 1935 г. японским палеонтологом И. Ханзавой ([9]). Оперкулинойдесы широко распространены в Западном полушарии и имеют большое значение для стратиграфии палеогена Центральной Америки и области Карибского моря. В Восточном полушарии этот род впервые был установлен Ф. Бедой ([7]) в верхнем эоцене Карпат только в 1957 г. Раковина оперкулинойдесов дисковидная, немного выпуклая в центре, инволютная (это сближает с родом Nummulites). В экваториальном сечении 3—5 оборотов с быстро возрастающим шагом (это сближает с родом Operculina). От нуммулитов этот род отличается быстрым уве-

* Систематическое положение Operculinoides точно не установлено. Есть много данных то, что Operculinoides является подродом рода Nummulites.

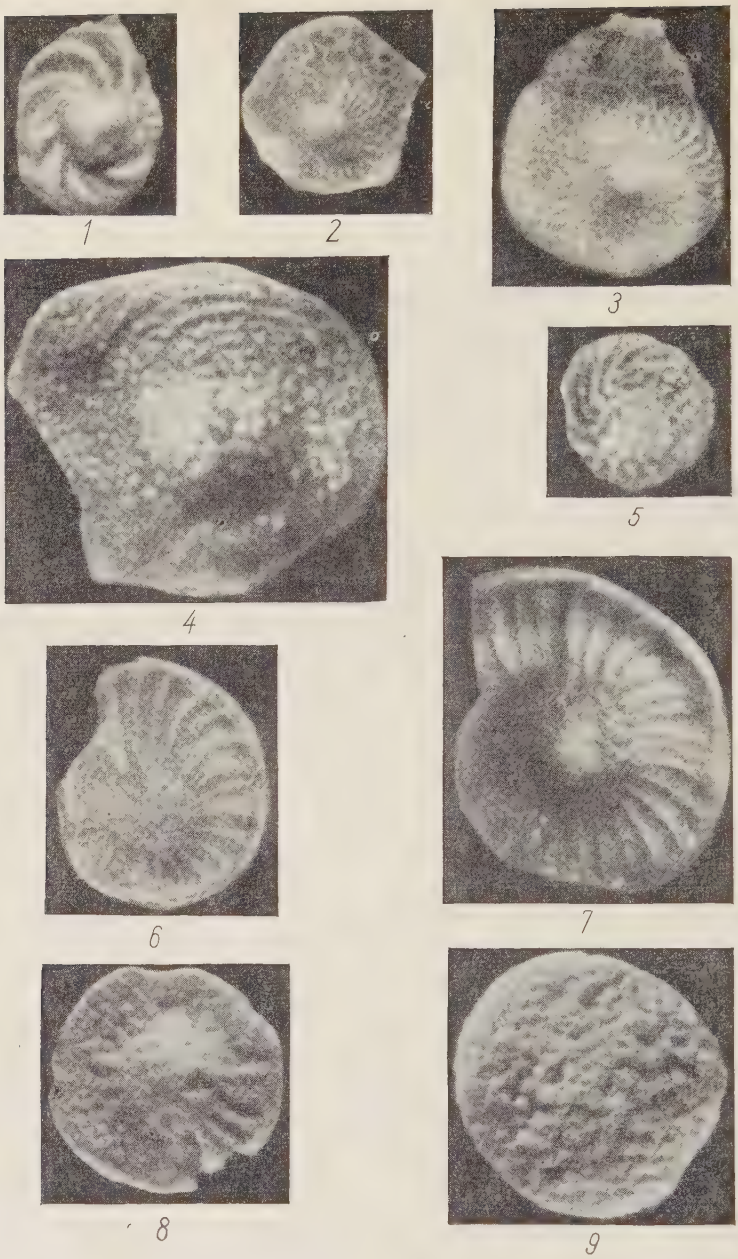


Рис. 1. *1* — Operculinella sp., *2*, *3* — Grzybowskia multifida, *4*, *5* — Spiroclypeus ex gr. granulosus Boussac, *6*, *7* — Operculinoides ex gr. bermudezi (Palmer), *8* — Pellatispira rutteni Umbgrove, *9* — Lepidocyclina sp. *1*—*7*—10×, *8*, *9*—15×

личением шага спирали вплоть до последнего оборота, от оперкулин — ин волютностью оборотов.

В 1956 г. в Крыму, в нижнеэоценовых глинах Инкермана, нами было най дено более десятка экземпляров Operculinoides ex gr. bermudezi (Palmer (рис. 1, *6*, *7*). По данным К. Н. Сакса ([10]), этот вид широко распростране в палеоцене и нижнем эоцене Центральной Америки и области Карибского моря. В Крыму Op. ex. gr. bermudezi приурочен к нижней палеонтологи ческой зоне эоцена — зоне Operculina semiinvoluta ([5]) и сопровождается мелкими Nummulites globulus Leym., D. praelucasi Douv. и N. pernotu

Schaub. Ф. Беда (7) считает, что оперкулинойдесы появились в верхнем эоцене и вымерли в миоцене. Наши находки констатируют появление этого рода в нижнем эоцене. Учитывая данные К. Н. Сакса (10), следует считать время распространения рода Operculinoides как палеоцен — миоцен.

Род Operculinella установлен в 1918 г. японским геологом Х. Ябе (11) среди современных нуммулитид Индо-Тихоокеанской области. Позже немногочисленные виды этого рода были обнаружены в эоцене, олигоцене и миоцене Центральной и Северной Америки. В Западной Европе находки оперкулинелл не отмечались. Раковина Operculinella дисковидная, выпуклая в центре. На ранней стадии роста обороты инволютные, септы радиальные, камеры четырехугольные, слабо серповидные; на поздней стадии — обороты эволютные, септы сильно изогнутые, камеры высокие, резко серповидные. Эти особенности строения раковин сближают оперкулинеллы с одной стороны с нуммулитами (ранние стадии роста) и с другой — с оперкулинами (поздние стадии роста), но даже по внешнему виду оперкулинеллы легко отличаются от нуммулитов и оперкулин.

Нами обнаружен в 1956 г. в Крыму один экземпляр Operculinella sp. (рис. 1, *1*) в кровле нижнеэоценовых глин Бахчисарая. Близкие к оперкулинеллам раковины встречены в эоценовых отложениях некоторых скважин Северного Кавказа.

Род Spiroclypeus установлен французским геологом А. Дувийе в 1905 г. в верхнем олигоцене о. Борнео (8). Позже немногочисленные виды спироклипеусов были обнаружены в верхнем эоцене, олигоцене и нижнемиоцене Индо-Тихоокеанской и Средиземноморской областей. В Западном полушарии отдельные виды были найдены в нижнем миоцене Венецуэлы. В 1957 г. Ф. Беда (7) отметил присутствие двух видов Spiroclypeus granulosus Boussac. и S. carpaticus (Uhlig.) в верхнем эоцене Карпат. Раковина Spiroclypeus инволютная, напоминающая в экваториальном сечении гетеростегину, а в поперечном — лепидоциклину. Камеры оперкулиноидные, подразделяются на вторичные камерки, развиты боковые камеры и столбики, как у орбитоидов.

Нами обнаружены в верхнем эоцене Ю. Армении в окрестностях с. Карабаглар несколько экземпляров Spiroclypeus ex gr. granulosus Boussac (рис. 1, *4, 5*) совместно с Nummulites fabiani (Prever), N. incrassatus de la Harpe и N. garnieri de la Harpe.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что в настоящее время в палеогене СССР обнаружены все ныне известные роды сем. Nummulitidae, кроме рода Cycloclypeus, распространенного на островах Зондского архипелага (олигоцен — современные отложения). В палеогеновых отложениях СССР установлены следующие 12 родов сем. Nummulitidae: Nummulites, Assilina, Operculina, Operculinella, Operculinoides, Heterostegina, Grzybowskia, Spiroclypeus, Miscellanea, Pellatispira, Siderolites и Arnaudiella. Широко распространены, хорошо изучены и давно используются в стратиграфии три первых рода. Остальные роды встречаются редко, некоторые из них найдены пока лишь в виде единичных экземпляров и изучены очень слабо. Поэтому в настоящее время нельзя сделать окончательных выводов об их точном положении в системе и соотношении с уже известными формами.

Еще более интересны находки представителей сем. Lepidocyclininae. В Западном полушарии лепидоциклины представлены очень большим количеством быстро эволюционировавших видов. В Центральной Америке и Карибской области они распространены в отложениях от среднего эоцена до нижнего миоцена и давно используются для расчленения этих отложений. В Восточном полушарии лепидоциклины распространены в меньшей степени. Немногочисленные виды встречены по побережью Средиземного моря (Южная Европа и Северная Африка), а также в Индии. Более широко они распространены на островах Зондского архипелага. В пределах СССР находок лепидоциклин не отмечалось.

Лепидоциклины были найдены нами в 1953 г. в Южном Донбассе, се веро-западнее г. Амвросиевки. Здесь на сильно размытых верхнемеловых мергелях залегает пачка небольшой мощности (4—4,5 м), состоящая из чередующихся слоев глауконитового песка и слабопесчанистого мергеля. Эти отложения относились геологами к олигоцену (харьковская свита). Породы содержат многочисленные раковины крупных фораминифер из родов Lepidocyclina и Pellatispira. Среди них резко преобладают пеллати спиры (95%); лепидоциклины встречаются в меньшем количестве (5%). Размеры раковин небольшие (2—4 мм), видовой состав мало разнообразен. Среди лепидоциклин (рис. 1, *9*) нам не удалось установить видовых назва ний ввиду отсутствия оригиналов для сравнения и необходимой справочной литературы. По тем же причинам не смог установить видовые названия проф. Ф. Беда (Краков), которому мы посылали эти формы еще в 1956 г.

В эоценовых отложениях юга СССР из орбитоидов широко распростра нены представители сем. Discocyclinidae, которые отличаются от лепидо циклин особенностями внутреннего строения. Раковина дискоциклин имеет прямоугольные камеры, а лепидоциклины имеют ромбовидные, округлые или шестиугольные камеры. В экваториальных сечениях найденных нами лепидоциклин ясно видна округлошестиугольная форма камер.

Среди пелластиспир Ф. Беда определил один вид Pellatispira rutteni Umbgrove (рис. 1, *8*), встреченный в СССР впервые. Кроме того некоторые раковины близки к роду Miscellanea. Pellatispira rutteni характерна для эоцена, а мисцелланеи встречаются в отложениях древнее олигоцена (верх ний мел — эоцен). Поэтому возраст глауконитовых песков Амвросиевки и переслаивающихся с ними мергелей следует считать эоценовым. По всей вероятности мы имеем дело с отложениями верхнего эоцена (киевская сви та), а не олигоцена (харьковская свита), как это считалось до сих пор.

В начале 1957 г. Г. Д. Соболев передал нам образец, содержащий ана логичные Pellatispira rutteni. Этот образец происходит с северной окраины Донбасса (балка Христовая у ст. Сборная, в 15 км юго-западнее Ворошиловграда), из известняка, ранее относимого к олигоцену (харьковская сви та). У нас не остается сомнения в том, что указанный Б. Ф. Меффертом [5] новый «олигоценовый» вид Nummulites domgeri Meffert аналогичен эоценовому Pellatispira rutteni Umbgr. Образцы, переданные нам Г. Д. Соболевым происходят из того же пункта, что и образцы, описанные Меффертом (сборы Д. И. Мушкетова). Указания Мефферта на сильную выпуклость раковины и чрезвычайно развитую грануляцию совпадают с характеристикой Pellatispira rutteni.

Находки описанных выше родов палеогеновых крупных фораминифер свидетельствуют о более широком их распространении, чем это считалось до сих пор. Эти находки дают возможность значительно расширить наме ченные ранее ареалы распространения этих родов и использовать их для широких стратиграфических сопоставлений.

Московский геолого-разведочный
институт им. С. Орджоникидзе

Поступило
4 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Габриелян, ДАН, **105**, № 4 (1955). [2] А. А. Габриелян, Докл. АН АрмССР, **25**, № 3 (1957). [3] Б. Ф. Мефферт, Изв. Всесоюзн. геол. разв. объедин., в. 74 (1931). [4] Г. И. Немков, Природа, № 8 (1956). [5] Г. И. Немков, Н. Н. Бархатова, Тр. геол. музея им. А. П. Карпинского, в. 3 (1958). [6] F. Bieda, Polsk. towarz. geol., Rocz. **18**, 151 (1949). [7] F. Bieda, ibid., **25**, № 3 (1957). [8] H. Douvillé, Bull. Soc. Géol. France, **5** (1905). [9] S. Hanzawa, Sci. Rep. Tohoku Univ., **18**, № 1 (1935). [10] K. N. Sachs, Contr. Cushman Found. Foraminifer Res., **8**, № 3 (1957). [11] H. Yabe, Sci. Rep. Tohoku Univ., **4**, № 3 (1918).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕОЛОГИЯ

В. В. СЕРГЕЕВ

О ВОЗРАСТЕ КАРАГАНДИНСКОЙ СВИТЫ КАРАГАНДИНСКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 1 III 1958)

Вопрос о возрасте карагандинской свиты — основной углесодержащей свиты Карагандинского бассейна — до сих пор освещен недостаточно. Некоторые исследователи ([2, 3, 6, 7]) на основании не привязанных к разрезу находок двух экземпляров Beyrichoceras umbilicatum Bisat. и B. castletonense Bisat. в кровле пласта k_1, а также сходства морской фауны с нижележащими ашлярикскими комплексами относят карагандинскую свиту к визейскому ярусу нижнего карбона.

Кроме находки из упомянутых выше гониатитов, да еще плохой сохранности, никаких серьезных доказательств визейского возраста карагандинской свиты не имеется.

Другая группа исследователей ([1, 5] и др.) на основании находок средне- и верхнекарбоновых филлопод и остракод в вышележащих слоях (надкарагандинская, долинская и тентекская свиты), а также явно вестфальского облика содержащихся в карагандинской свите пелеципод относят эту свиту к намюру и среднему карбону.

Доводы как первой, так и второй группы исследователей страдают тем существенным недостатком, что в приводимых ими списках пресноводные пластинчатожаберные моллюски — основная и почти единственная фауна карагандинской свиты — представлены незначительным количеством известных видов.

Первую попытку изучения пресноводных пелеципод Карагандинского бассейна произвел Б. Е. Мирошниченко ([3]). Состав этой фауны оказался довольно богатым и разнообразным. Однако поскольку ряд описанных им форм оказались вестфальскими, что шло в противоречие с находками А. М. Симорины гониатитов из рода Beyrichoceras, Мирошниченко выдвинул довольно неубедительную гипотезу о том, что пелециподы из рода Anthraconauta phillipsii (Will.) начали в Караганде развиваться значительно раньше, чем в Донбассе и Западной Европе.

Т. А. Александри-Садова ([1]) среди пресноводных пластинчатожаберных моллюсков, найденных на Завьяловском месторождении (западнее Карагандинского бассейна), описала ряд намюрских и вестфальских форм, вернее форм, близких к ним, на основании чего относит карагандинскую свиту к намюру и среднему карбону.

Рассматриваемые в настоящей статье представители пресноводных пластинчатожаберных моллюсков собраны при систематической обработке кернов пород карагандинской свиты Самарского месторождения (расположенного между Карагандинским бассейном и Завьяловским месторождением). Образцы вначале сравнивались с каменным материалом той же свиты Тентекского угленосного района (западная часть Карагандинского бассейна) и Завьяловского месторождения, затем непосредственно с монографическими коллекциями Т. А. Александри-Садовой (Караганда), Л. Л. Халфина (Кузбасс), Б. И. Чернышева (Донбасс), а также с образцами Прюво, имеющимися в коллекции Б. И. Чернышева.

Карагандинская свита на Самарском месторождении хорошо развита, и ее разрез как по литологическому составу, так и по фауне и флоре, содержащейся в ней, мало отличается от разреза одноименных отложений западной части Карагандинского бассейна. Отложения этой свиты залегают без видимых следов какого-либо перерыва на песчаниках аширикской свиты, содержащих обильную и разнообразную фауну визейских брахиопод, гастропод и пелецепод: Spirifer hassan Nal., Sp. kasachstanensis Sim., Sp. ex gr. incertus Hall., Chonetes ischimica Nal., Ch. wyssotzkii Nal., Chonetes aschliariki Sim., Productus dengisi Nal., Pr. ex gr. semireticulatus Mart., Orthotetes keokuk Hall., Aviculopecten eskdalensis Hind., Leda attenuata Flem., Sanguinolites (местные виды), Pleurotomaria sp. I и II и др. (определения Э. М. Падве и Л. П. Монаховой).

Нижняя граница карагандинской свиты проводится по угольному пласту k_1, в почве и кровле которого впервые появляются Leda mariannae Smir., Sanguinolites mariannae Mir., Pleurotomaria sp. III и Dentalium. Этот горизонт (K_1) характеризуется двукратным чередованием слоев, содержащих указанную морскую фауну, со слоями, имеющими первых представителей пресноводных пелецепод: Anthraconauta triangulus sp. n., A. nurensis sp. n. и редкие экземпляры A. cf. phillipsii (Will.).

Горизонт K_1^1 (над пластом k_1^2, на 50 м выше горизонта K_1) по своему комплексу несколько отличен. Кроме вышеупомянутых форм, морская фауна сопровождается представителями Productus и Chonetes; пресноводные пелециподы обогащаются на два новых вида: Anthraconauta amotus sp. n. и A. samarskiensis sp. n.

Горизонт K_1^2 (между пластами k_2 и k_3, на 120 м выше предыдущего горизонта) содержит только представителей пресноводных пелецепод: Anthraconauta prolongata Mir., A. parva Mir., A. phillipsii (Will.) и A. dgilandensis sp. n.

Горизонт K_2 (между пластами k_4 и k_5, на 90 м выше горизонта $K^2{}_1$) является наиболее богатым в видовом отношении. В нем наблюдается многократное чередование слоев с морской и пресноводной фауной. Основной ее комплекс: Productus sp., Lingula sp. Bellerophon sp., Loxonema p., Dentaliumsp., Aviculopecten eskdalensis Hind., A. of. dissimilis Flem., Sanguinolites volkoave Mir., S. calculus Mir., S. longus Mir., S. mariannae Mir., S. plicatus Port., S. karagandensis Mir. Из пресноводных: скопления Anthraconauta phillipsii (Will.), A. eophillipsii Schulga, A. prolongata Mir., A. parva Mir., Anthraconaia modiolaris Sow., A. lanceolata Hind.

Горизонт K_2^1 (между пластами k_5 и k_9, общей мощностью 120 м) содержит только представителей пресноводных пелецепод: Anthraconauta phillipsii (Will.), A. eophillipsii Schulga, A. prolongata Mir., A. parva Mir., A. kurdjukovi Mir., A. intumakensis sp. n., Anthraconaia modiolaris Sow., A. lenisulcata Tr., A. lanceolata Hind.

Горизонт K_3 (над пластом k_{12}, на 90 м выше пласта k_9) содержит уже несколько другой комплекс: Anthraconauta smirnovae Mir., A. tschurubainurensis Mir., A. alabasensis Mir., A. parva Mir., A. prolongata Mir., A. tenuis D. et Tr. (описанный Б. Е. Мирошниченко как A. simorini Mir.), Anthraconaia lanceolata Hind.

Горизонт K_3^1 (над пластом k_{13}, на 85 м выше предыдущего) представлен теми же формами, что и горизонт K_3, но появляются Anthraconauta karagandensis Mir., A. butovi sp. n., A. inaratus sp. n., A. orbiculata sp. n.

Фауна верхней части карагандинской свиты (от пласта k_{14} и выше) представлена филлоподами, среди которых (по определениям В. С. Заспеловой, 1956) в большом количестве встречены Pseudestheria simoni Pruvost, Pseudestheria aff. blackstonensis Ray., Lioestheria striata Pruvost non Mönst., Kaltanleaia pruvosti (Ray.).

Перечисленные выше горизонты можно сгруппировать в три зоны. Самая нижняя зона (между пластами k_1 и k_5), содержащая смешанную на-

мюрско-среднекарбоновую фауну и относимая к намюрскому ярусу, характеризуется почти полным отсутствием известных ранее форм пресноводных пластинчатожаберных моллюсков. Эти формы несколько напоминают Najadites и, вполне возможно, являются одними из наиболее древних в карбоне пресноводных антраконид.

Горизонт K_2 между пластами k_4 и k_5 нами принимается как условная граница между намюрскими и среднекаменноугольными отложениями Карагандинского бассейна вообще. К этому горизонту приурочивается первое массовое появление характерных вестфальских видов Anthraconauta phillipsii (Will.), A. eophillipsii Schulga, Anthraconaia modiolaris Sow., A. lenisulcata Tr. и A. lanceolata Hind.

Среднюю зону (горизонты K_2 и K_3^1, общей мощностью около 120 м) можно охарактеризовать как «зону Anthraconauta phillipsii» Караганды,— по аналогии с такой же зоной Донбасса, Франко-Бельгийского бассейна и Англии, — т. е. соответствующую нижней части среднего карбона.

Верхняя зона (горизонты K_3 и K_3^1) характеризуется исчезновением Anthraconauta phillipsii и появлением A. tenuis D. et Tr. Кроме того, виды Antraconauta smirnovae Mir. и A. tshurubanurensis Mir. чрезвычайно похожи на вариации f и g Anthr. phillipsii, приводимые Диксом и Трумэном из верхнего горизонта «зоны Anthraconauta phillipsii» Стаффорда Англии ([11]). Мы не имеем возможности их сравнить непосредственно по каменному материалу, но по описанию если это не те же формы, то во всяком случае весьма близкие. Эту зону можно параллелизовать с «зоной Anthraconauta tenuis» Донбасса и Англии.

Необходимо также отметить сходство Anthraconauta prolongata Mir., A. parva Mir. и A. eophillipsii Schulga. Мы полагаем, что первые две формы представляют собой, по меньшей мере, дальнейшее развитие последней.

Таким образом, пресноводная фауна карагандинской свиты Самарского месторождения, являющаяся одним из окраинных месторождений Карагандинского бассейна, мало чем отличается от среднекаменноугольных отложений Донбасса и Западной Европы. Как там, так и здесь пелециподы начинают развиваться в намюре, достигают наибольшего расцвета в конце намюра и в начале среднего карбона, а затем, к концу среднего карбона, их видовой состав постепенно обедняется и становится более однообразным.

Центрально-Казахстанское геологическое управление
Министерства геологии и охраны недр КазССР

Поступило
26 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. А. Александри-Садова, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). [2] Г. Л. Кушев, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). [3] Б. Е. Мирошниченко, Каменноугольные пластинчатожаберные моллюски Карагандинского бассейна, Алма-Ата, 1953. [4] Д. В. Наливкин, Сборн. Основные итоги геологического изучения Карагандинского бассейна за 25 лет, Алма-Ата, 1956. [5] А. А. Петренко, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). [6] А. М. Симорин, Стратиграфия и брахиоподы Карагандинского бассейна, Алма-Ата, 1956. [7] Н. А. Смирнова, Сборн. Карагандинский угленосный бассейн, в. 2 (1936). [8] Б. И. Чернышев, Тр. Главн. геол. развед. упр. ВСНХ СССР, в. 72 (1931). [9] Б. И. Чернышев, Геол. журн. АН УССР, 9, в. 1—2 (1948). [10] П. Л. Шульга, Прісноводні пелециподи кам'яновугільних відкладів західної частини Донецького басейну, Київ, 1948. [11] E. Dix, A. Trueman, On Non-marine Lamellibranchs from the Upper Part of the Coal Measures, 1931.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕОЛОГИЯ

П. П. ТИМОФЕЕВ

О ВОЗРАСТЕ И РАСЧЛЕНЕНИИ ЮРСКИХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТУВЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 11 III 1958)

Впервые юрские угленосные отложения в Туве были установлены И. Ф. Шмальгаузеном ([14]) по находкам Czekanowskia rigida Hr., Phaenicopsis angustifolia Hr., Czekanowskia sp., собранным А. В. Андриановым в обнажениях р. Эрбек и Элегест. Однако М. Д. Залесский ([2]) подверг сомнению определения И. Ф. Шмальгаузена, в результате чего юрский возраст угленосной толщи Тувы долгое время не признавался, и ее относили к перми. Последующие сборы растительных остатков позволили М. Ф. Нейбург ([7,9]) подтвердить выводы И. Ф. Шмальгаузена, уточнить возраст как среднеюрский и подразделить их на джарикскую и угленосную свиты. В джарикскую свиту, помимо среднеюрских «горелых» пород, залегающих ниже зоны углей с пластом Улуг, была включена вся джарикская формация З. А. Лебедевой ([3,4]), относимая ею к более молодым, чем нижнекарбоновым, горизонтам верхнего палеозоя. На самом деле джарикская формация является разновозрастной, и только ее верхний горизонт роговиковых конгломератов имеет среднеюрский возраст; им повсеместно в Туве начинается разрез юры. Нижележащие буровато-лиловые и зеленоватые песчаники отвечают нижнему карбону. После открытия в верховье р. Элегест верхнепалеозойских угленосных отложений ([13]) М. Ф. Нейбург предложила всю среднеюрскую угленосную толщу именовать кызыльской свитой ([8]).

А. И. Архангельский, работая в 1945 г. в Эрбекском и Шагонарском районах, установил в угленосной толще три свиты — верхнюю, среднюю и нижнюю, отнесенные С. Н. Наумовой по спорам и пыльце к средней юре. В дальнейшем А. Л. Лосев ([5,6]) юрские отложения по возрастному различию, литологическому составу и угленосности подразделил снизу вверх по разрезу на четыре свиты — элегестскую (J_1H_0), эрбекскую (J_2H_1), салдамскую (J_2H_2) и бомскую (J_2H_3), имеющие общую мощность от 1405 до 1760 м.

Элегестская свита А. Л. Лосевым ([6]) была установлена в основании юрского разреза только в районе устья р. Меджигей. По его данным, она слагается преимущественно песчаниками с прослоями алевролитов, к одной из пачек которых приурочивается пласт угля Меджигейский, имеющий рабочую мощность. Свита имеет весьма ограниченное распространение и по простиранию и падению прослеживается приблизительно на 5—7 км, после чего выклинивается с изменением мощности от 0 до 120 м. Во всех остальных районах Тувы мезозойская угленосная толща начинается эрбекской свитой, относящейся к средней юре.

Возраст элегестской свиты Н. А. Афанасьевой датируется как нижнеюрский по спорово-пыльцевому комплексу, в котором имеется много пыльцы семейств Cycadoceae (26%) и Gingkoaceae (18%). К такому выводу она пришла потому, что аналогичный комплекс спор и пыльцы является характерным для нижней юры Среднеазиатской ботанико-географической провинции, выделяемой И. П. Покровской.

Детальными литолого-фациальными исследованиями автора ([10–12]) установлено, что одновозрастные с элегестской свитой отложения присут

твуют также во многих других районах Тувы и имеют сходную или в той ли иной мере отличную фациальную природу. Последнее является следствием закономерного распределения фаций по разрезу и на площади, в результате которого бассейновые, аллювиальные и озерно-болотные отложения с пластом Меджигейским района устья р. Меджигей в северо-западном (Инитальское месторождение), северном (район устья р. Элегест и Эккитугская мульда) и северо-восточном (Каахемское месторождение) направлениях постепенно замещаются песчаниками, гравелитами и конгломератами аллювиального генезиса. На Эрбекском и Чихачевском месторождениях они в значительной части отсутствуют, поскольку эти районы в начале юры представляли возвышенные части рельефа, где осадко- и угленакопления не происходило. Наоборот, юго-западнее, на Онкажинском месторождении, несколько увеличивается роль бассейновых и озерно-болотных отложений, появляются новые угольные пласты, хотя и нерабочей мощности. А на Чаданском месторождении (запад Тувы) аллювий почти полностью исчезает, замещаясь озерно-болотными и главным образом бассейновыми отложениями, содержащими известняки с фауной пелеципод.

В связи с этим мы поставили под сомнение нижнеюрский возраст элегестской свиты. Ознакомление со спорово-пыльцевым комплексом, выделенным Н. А. Афанасьевой из пород элегестской свиты, показало, что в нем практически отсутствует пыльца Bennettitales, весьма типичная для нижней юры Сибирской ботанико-географической области, куда входит Тува (1), и поэтому он может характеризовать только юру в целом. Не подтверждает нижнеюрский возраст и ссылка на то, что аналогичный комплекс имеют нижнеюрские отложения Среднеазиатской провинции, поскольку последняя является частью не Сибирской, а Индо-Европейской ботанико-географической области. Поэтому комплекс спор и пыльцы элегестской свиты следует сопоставлять не со Среднеазиатской провинцией, а с близлежащими районами Сибирской области, содержащими типичную для нее флору. Таким районом является Канско-Ачинский буроугольный бассейн, где, по данным Н. С. Сахановой, в нижней юре присутствует от 16 до 27% беннетитов, чего нет в элегестской свите Тувы.

Из образцов, отобранных автором в нижней части элегестской свиты, С. Н. Наумовой выделен спорово-пыльцевой комплекс, среди которого преобладают споры папоротникообразных Coniopteris, Leiotriletes laevis Naum., Lycopodium subrotundes К—М. и единичны Osmunda jurassica К—М., Osmunda papillata К—М. Широко распространена также пыльца голосеменных Gingko typica Naum., Monoptycha cycadiformis Naum. и единичны Protoabies ovalis Naum, Podocarpus lunata Bolch. Все эти формы, по ее мнению, с несомненностью говорят о их среднеюрском, байосском возрасте.

Таким образом, элегестская свита имеет не нижнеюрский, а среднеюрский возраст, т. е. такой же, как и те отложения, которыми она фациально замещается на площади. Поэтому нет никаких оснований для ее выделения в районе устья р. Меджигей и тем более присваивать ей нижнеюрский возраст. В связи с этим автор полагает, что пласты Меджигейский Меджигейского месторождения, № 3 Онкажинского месторождения и Чаданский Чаданского месторождения должны сопоставляться друг с другом.

Возраст эрбекской и салдамской свит по спорам и пыльце, флоре и фауне определяется среднеюрским (6). С. Н. Наумова, изучая споры и пыльцу образцов, отобранных автором из элегестской, эрбекской и низов салдамской свит, пришла к заключению, что их видовой состав очень сходен и является весьма типичным для байос-бата. По всему исследованному разрезу наблюдается резкое преобладание спор папоротника Coniopteris с большей или меньшей примесью спор других папоротникообразных: Lycopodium, Osmunda, Dennstaedtia, Ophyoglossum. Пыльца хвойных встречается в меньшем количестве и представлена Protoabies, Podocarpus, Picea, Pseudopicea, Podozamites. В отдельных частях разреза значительное участие

принимает пыльца сагообразных типа Gingko, Cycas; пыльца Bennettitales встреченная выше пласта Улуг, представляет исключение. По преобладанию тех или иных видов спор и пыльцы выделен ряд комплексов, смена которых в стратиграфическом разрезе отражает постепенное изменение возраст в пределах байос-бата. В низах салдамской свиты появляются некоторы виды спор и пыльцы, а именно — Ophyoglossum, Dennstaedtia simpliciss mus Bolch., Piceae exiloides Bolch. и др., характерные, по мнению С. Н. На умовой, уже для нижних горизонтов верхней юры.

В эрбекской и салдамской свитах (Меджигейское месторождение и г. Бом автором была собрана многочисленная фауна, которая, по определени Г. Г. Мартинсона, представлена следующими формами: Subcardinia sibi riensis (Leb.), S. cf. turfanensis Martins., S. (?) cf. busimensis (Leb.), S. sp. Pseudocardinia murtinensis (Leb.), P. turfanensis Martins., P. pusilla nov sp., P. subacuminata Martins., P. sp., Ferganoconcha cf. minor Martins., F gigas nov. sp., F. sp., Unio (?) sp., Tutuella sp., Carpalitus sp., Sibiriaconch lancoviensis Leb. и др. Почти все указанные формы, по его мнению, явля ются типичными для байоса, за исключением Sibiriaconcha, котора часто встречается также в верхах нижней юры. Подавляющее большинств форм хорошо сопоставляется с фауной из верхней угленосной среднеюр ской свиты Чулымо-Енисейской впадины, а также с конгломератово свитой Кузбасса. Некоторые Pseudocardinia тождественны среднеюрски формам из туаркырского разреза Туркмении. Отдельные формы встреча ются в западных провинциях Китая (Турфанская впадина).

Таким образом, новые данные свидетельствуют о том, что как элегестска так и эрбекская и салдамская свиты относятся к средней юре и имеют байо батский возраст. Бомская свита, залегающая с размывом на отложения салдамской свиты и являющаяся самой верхней частью мезозоя Тувы, по фауной и флорой не охарактеризована. Учитывая, что уже в низах салда ской свиты появляются некоторые верхнеюрские виды спор и пыльц возраст бомской свиты условно принимается в интервале верхняя юра нижний мел.

Нельзя также согласиться с границей, установленной А. Л. Лосевы ([6]), между эрбекской и салдамской свитами. Она в различных частях Улу хемского бассейна проводится им по первому слою мергелисто-глинисто известняка, предполагая, очевидно, его одновременное появление на все площади бассейна. Поэтому эта граница А. Л. Лосевым на севере Каахе ского и Эрбекском месторождениях проводится в 300 м выше пласта Улу в районе устья р. Элегест — в 210 м, на Инитальском месторождении в 230 м, на Меджигейском месторождении — в 160 м. На Чаданском месте рождении первый известняк появляется уже не выше, а ниже пласта Улу примерно в 70—80 м от основания угленосной толщи. Казалось бы, есл быть последовательным, то границу между свитами следовало проводит по этому известняку. Однако это не делается потому, что весь его разре по спорам и пыльце Г. Н. Трошковой сопоставляется с нижней частью э бекской свиты Улугхемского бассейна, т. е. с породами, залегающими ниж пласта Улуг.

Подобная «миграция» границы между эрбекской и салдамской свитам объясняется тем, что она устанавливалась без учета общих закономерносте осадко- и угленакопления в Тувинском межгорном прогибе. Фациальны анализ и детальное сопоставление разрезов показали, что первые слои и вестняков, а также сопутствующие им относительно глубоководные бассе новые алеврито-глинистые отложения появляются стратиграфическ раньше на западе (Чаданское месторождение) и юго-западе (Меджигейско месторождение), чем на севере и северо-востоке (Инитальское, Эрбекско Каахемское и др. месторождения) Тувы. Поэтому по мере движения общем с северо-востока на юго-запад происходит постепенное снижение разрезу вертикальной границы распространения аллювия, а соответственно с этим зоны максимального угленакопления и появление все новых и н

ых слоев известняков. Следовательно, первые слои известняков даже в ределах Улугхемского бассейна не являются одновозрастными и, естественно, не могут служить границей между эрбекской и салдамской свитами.

Этот же ошибочный принцип А. Л. Лосевым был применен также при ндексации угольных пластов, когда очередной номер присваивался вне ависимости от стратиграфического положения тому пласту, который в данном разрезе приобретал рабочую мощность. Только этим можно объяснить, то пласт № 5 на Эрбекском месторождении залегает на 230 м выше пласта Улуг, а на Каахемском месторождении всего лишь на 45 м ([6]). Вполне очевидно, что А. Л. Лосев совершенно не учитывал ряда особенностей строения угленосной толщи, при которых один и тот же пласт на одном месторождении или даже участке может иметь рабочую мощность, на соседнем — нерабочую, на третьем — фациально замещаться углистыми или глинисто-алевритовыми осадками озерно-болотного генезиса, на четвертом — быть размытым последующими (наложенными) эрозионными процессами.

Таким образом, подразделение среднеюрской угленосной толщи на элегестскую, эрбекскую и салдамскую свиты А. Л. Лосевым произведено неправильно, и от него следует отказаться.

Мезозойская угленосная толща Тувы представляет собой своеобразный, сложно построенный и фациально изменчивый разрез, который неоднотипен и трудно сопоставим даже в пределах одного месторождения. Однако, используя закономерности распределения фаций по разрезу и на площади, ее можно для большей части ее распространения подразделить на две свиты: нижнюю, улугхемскую, и верхнюю, кызыльскую. Границу между ними следует проводить по верхней границе цикла с пластом Улуг, а практически она совпадает с его кровлей, поскольку он, чаще всего, перекрывается аллювием вышележащего цикла. Одновозрастным аналогом Улуга на Инигальском месторождении является пласт Мощный.

Цикл с пластом Улуг является хорошо выдержанным маркирующим горизонтом на значительной территории Тувы. С ним связано самое мощное угленакопление, и он отражает переломный момент в истории формирования угленосной формации Тувы. После него довольно заметно уменьшается в разрезе роль аллювия, который еще в начале периодически чередуется с озерно-болотными и бассейновыми отложениями, а затем практически исчезает совсем. Одновременно с этим среди бассейновых отложений появляются известково-глинистые осадки и известняки, образовывавшиеся в относительно глубоководных и наиболее удаленных от побережья частях бассейна.

В тех районах, где по тем или иным причинам не представляется возможным выделение этих свит, среднеюрскую угленосную толщу мы рассматриваем как единое целое и именуем ее тувинской серией. Если сравнивать улугхемскую и кызыльскую свиты со свитами А. Л. Лосева, то первая объединяет элегестскую и нижнюю часть эрбекской (включая пласт Улуг) свиты, а вторая — верхнюю часть эрбекской (выше пласта Улуг) и салдамскую свиты.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Вахрамеев, Тр. I сессии Всесоюзн. палеонтол. общ., 1957. [2] М. Д. Залесский, Матер. по общ. и прикл. геол., в. 39 (1926). [3] З. А. Лебедева, ДАН, 21,1922. [4] З. А. Лебедева, Тр. Монгольск. ком. АН СССР, № 26, в. 2 (1938). [5] А. Л. Лосев, Сообщ. о докл. и научн. раб. СОПС АН СССР, в. 4, Угли Тувинск. авт. обл., 1954. [6] А. Л. Лосев, Сов. геол., № 46 (1955). [7] М. Ф. Нейбург, Тр. ГИН АН СССР, 5 (1936). [8] М. Ф. Нейбург, ДАН, **74**, № 3 (1950). [9] Отчет о деятельн. Сиб. отд. Геол. ком. за 1920 г., Изв. Сиб. отд. Геол. ком., **2**, в. 6 (1922). [10] П. П. Тимофеев, ДАН, **92**, № 2 (1953). [11] П. П. Тимофеев, Сообщ. о докл. и научн. раб. СОПС АН СССР, в. 4, Угли Тувинск. авт. обл., 1954. [12] П. П. Тимофеев, ДАН, **102**, № 6 (1955). [13] В. А. Упсков, ДАН, **64**, № 3 (1949). [14] И. Ф. Шмальгаузен. Зап. Русск. геогр. общ. по общ. геогр., **10** (1888).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МИНЕРАЛОГИЯ

А. А. ГАРМАШ

ПАРАГЕНЕЗИС ПОЗДНИХ ГИПОГЕННЫХ СУЛЬФИДОВ В РУДАХ ЗМЕИНОГОРСКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА АЛТАЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 21 II 1958)

В отдельных полиметаллических месторождениях Рудного Алтая, главным образом в верхних горизонтах рудных залежей, отмечаются борнит, халькозин, штромейерит и аргентит, которые рассматриваются некоторыми исследователями целиком как образования зоны вторичного сульфидного обогащения ([2]). Вместе с тем выделяются и безусловно гипогенные разности борнита, халькозина и штромейерита, встреченные в ассоциации с галенитом, сфалеритом и теннантитом ([1]).

При изучении руд Змеиногорского месторождения нам удалось установить, что борнит, халькозин и ряд ассоциирующих с ними минералов образуют самостоятельный парагенезис, пространственно связанный с баритовой залежью в верхних частях рудного тела. Наблюдения в забоях и микроскопические исследования показали, что данный парагенезис является гипогенным и сформирован позже сульфидов полиметаллической стадии рудообразования гидротермальными растворами иного состава и при иных физико-химических условиях.

Основное рудное тело месторождения представлено линзой микрокварцитов, рассеченных многочисленными кварцево-баритово-сульфидными прожилками. Главными рудными минералами в прожилках являются сфалерит, галенит, пирит и халькопирит; постоянно в небольших количествах встречаются блеклая руда смешанного состава, золото и самородное серебро. Все остальные гипогенные рудные минералы наблюдаются редко и в незначительных количествах. В висячем боку микрокварцитов расположено жилообразное тело богатых серебром руд с баритом.

Прожилки, содержащие борнит, халькозин и другие описываемые ниже минералы, были встречены среди микрокварцитов в верхних горизонтах и в целиках отработанной залежи богатых руд. Единичные находки таких прожилков имели место на четвертом горизонте (глубина от поверхности около 100 м) в рудных зонах, совершенно не затронутых гипергенными процессами. В двух случаях было констатировано отчетливое пересечение скоплений сфалерита, галенита, пирита и халькопирита с кварцем и баритом тонкими жилками кварца, содержащими борнит, халькозин, штромейерит и самородное серебро. Мощность отдельных прожилков обычно не превышает 3—5 мм; часто они сближены и образуют небольшие минерализованные полосы, в пределах которых насчитываются десятки таких прожилков. Типичными рудными минералами являются борнит, халькозин, штромейерит, минерал из группы энаргита—фаматинита, сульванит, аргентит и самородное серебро. Характерно повышенное количество теннантита, а также присутствие сфалерита (светлоокрашенного, без эмульсионной вкрапленности халькопирита), галенита, халькопирита. Пирит развит в виде тонкой вкрапленности. Судя по архивным данным, рассматриваемый комплекс был широко представлен в отработанной залежи богатых серебряных руд.

Более других среди отмеченных минералов распространен борнит, слагающий центральные части прожилков или развивающийся в микрокварците в виде гнезд и просечек с апофизами и цепочками вкрапленников. Борнит подчиняет себе структурно большинство других сульфидов; характер срастаний со сфалеритом и галенитом свидетельствует о близко одновременной с ними кристаллизации борнита. Апофизы, отходящие от скоплений борнита, пересекают пирит, кварц и барит. Очень интересны тончайшие субграфические взаимопрорастания халькозина и халькопирита, развивающиеся по борниту в результате гипогенного замещения. Агрегат халькозина с равномерно рассеянными мирмекитовыми и реже лезвиевидными выростами халькопирита распространяется по борниту в виде каемок по периферии зерен и по тонким трещинам (рис. 1 *а*). Реже отмечаются округлые и эллипсовидные халькозин-халькопиритовые срастания в центральных частях борнитовых зерен вне связи с трещинами. Размеры выделений халькопирита в халькозине обычно не превышают 0,002—0,005 мм и очень редко укрупняются до 0,01 мм. Количественные соотношения между халькозином и халькопиритом почти всегда остаются постоянными и приблизительно составляют 1 : 1 (рис. 1 *б*).

Субграфические срастания халькозина и халькопирита встречаются вообще крайне редко. А. В. Эдвардс ([5]) описывает одновременное образование по борниту халькозина и халькопирита в результате гипергенного замещения, причем халькопирит он считает промежуточным минералом, испытывающим затем растворение в халькозине по мере развития процесса. В нашем случае гипогенная природа замещения борнита парой халькозин — халькопирит не вызывает сомнений, так как подобные структуры наблюдались в образцах из участков рудного тела, совершенно не затронутых гипергенными процессами.

С борнитом постоянно ассоциирует минерал из группы энаргита — фаматинита, встречающийся исключительно в виде реликтовых зерен размером от 0,01 до 0,5 мм среди халькозина. В относительно более крупных выделениях отмечается слабо проявленная спайность и некоторая удлиненность зерен. Под микроскопом этот минерал обладает серым цветом с сиреневато-розовым оттенком. Отражательная способность выше, чем у борнита и халькозина, и заметно ниже, чем у штромейерита. Двуотражение в воздухе не наблюдается, но с иммерсией становится заметным, причем розово-сиреневый оттенок усиливается параллельно удлинению и почти исчезает перпендикулярно к нему. Анизотропия выражена четко, угасание, по-видимому, прямое. Характерен цветной эффект при не вполне скрещенных николях: от синевато-фиолетового до желто-коричневого. Внутренние рефлексы уверенно не устанавливаются.

При замещении описываемый минерал окружается широкой каймой тончайшей смеси с халькозином, по которой затем развивается «чистый» халькозин. При этом в халькозине часто образуются сгустки мельчайших включений халькопирита и галенита (рис. 1 *в*).

Халькозин является вторым по распространенности минералом в данной ассоциации и представлен рядом разновидностей. Наряду с отмеченной формой выделения в виде субграфических срастаний с халькопиритом (по борниту), халькозин встречается в виде гнезд, прожилков, каемок и т. п., — как в ассоциации с другими сульфидами, так и обособленно от них. При этом свойства халькозина (цвет, отражательная способность, анизотропия) варьируют. Халькозин замещает минерал из группы энаргита — фаматинита и борнит; сфалерит, галенит, теннантит и сульванит, кристаллизовавшиеся также до халькозина, им не корродируются. Преобладает голубовато-серый халькозин кубической сингонии с отражательной способностью для желтого света ниже, чем у штромейерита и борнита. Ему принадлежат мономинеральные, иногда с примесью штромейерита, прожилочки и гнезда в кварце, а также ангедральные зерна в срастаниях с галенитом, сфалеритом и борнитом. Совместно с галенитом голубовато-серый халько-

зин образует субграфические структуры отложения; агрегат этих минера лов встречается в сростках со сфалеритом и теннантитом. Среди изотроп ного голубовато-серого халькозина встречаются участки, представленны слабо анизотропными разностями. Выявляются они при наблюдении с им мерсией в краевых частях скоплений, причем после протравливания н удается фиксировать унаследование спайности кубического халькозина проявляющегося обычно при параморфном превращении в ромбическу модификацию в виде «видманштетовых фигур» ([3]). Довольно четко прояв ляется анизотропия в халькозине, находящемся в субграфических сраста ниях с халькопиритом (эта разновидность халькозина отличается боле интенсивной голубой окраской, связанной с присутствием в нем повышен ного количества ковеллина).

Сульванит, считающийся вообще довольно редким минералом, в ал тайских рудах описывается впервые. В борнит-халькозиновых прожил ках минерал, определенный нами как сульванит, встречается постоянно но в очень мелких выделениях: обычные размеры зерен 0,005—0,01 мм редко до 0,1 мм. Наиболее характерны каплевидные зерна, располагаю щиеся в зальбандах кварцевых прожилков, нередко обособленно от други сульфидов или в срастаниях со сфалеритом, борнитом и пиритом. Типичны мельчайшие угловатой формы включения сфалерита, халькозина, пирит и борнита, переполняющие зерна сульванита (рис. 2). В целиках отра ботанной залежи богатых руд сульванит был, кроме того, встречен в сро стках с галенитом, теннантитом, сфалеритом и пиритом.

Под микроскопом в отраженном свете сульванит обладает кремовы цветом, выявляющимся не только в контакте с бесцветными минералам но также и с пиритом. По цвету сульванит несколько напоминает пирр тин, но без примеси розового оттенка, который характерен еще и для ге манита — минерала, весьма сходного с сульванитом по большинству о тических свойств ([5]). По прочерчиванию сульванит мягкий, полирует отлично. Рельеф более высокий по сравнению с галенитом и борнитом, н ниже, чем у сфалерита. В более крупных зернах с угловатой формой ино да видны редкие прямолинейные трещины спайности. Оптически изотр пен. Внутренние рефлексы отсутствуют. Ни одним из стандартных реа тивов не травится, только азотная кислота (1 : 1) иногда оставляет легк снимающуюся иридирующую пленку. Сравнение сульванита из Змеиногор ского месторождения с каратаусским сульванитом из коллекции С. А. Ю ко показало их полное сходство. Спектральными анализами (Н. В. Лиз нов, Н. П. Сечина) установлено, что в зальбандах прожилков, где обычн концентрируется сульванит, содержание ванадия примерно в 10 раз выш чем в центральных частях прожилков, не содержащих сульванита (соо ветственно 0,01—0,0 n% и 0,001—0,00 n%). Достаточно характерным сл дует считать присутствие в пробах, обогащенных сульванитом, германи в количестве 0,001—0,005%, как правило, не устанавливающегося во вс других пробах руд и минералов.

Штромейерит постоянно встречается в рассматриваемой ассоциации причем количество его в шлифах иногда сопоставимо с халькозином. Чащ всего штромейерит образует клиновидные и веретенообразные включени в халькозине. Иногда зерна штромейерита располагаются в халькозин закономерно, и такие графические срастания могут рассматриваться ка результат распада твердого раствора (рис. 3). Наряду с этим встречаютс зерна более крупных размеров (до 0,5 мм), находящиеся в срастании с бор нитом, сфалеритом и блеклой рудой и характеризующиеся прямолиней ными границами с перечисленными минералами и однородным внутренни строением. Отмечалось пересечение прожилками штромейерита субграфи ческих срастаний халькопирита и халькозина, замещающих борнит.

Диагносцируется штромейерит под микроскопом в отраженном свет вполне достоверно. Он обладает серым цветом с хорошо выраженным ро зоватым оттенком, особенно в сростках с халькозином. При наблюдени

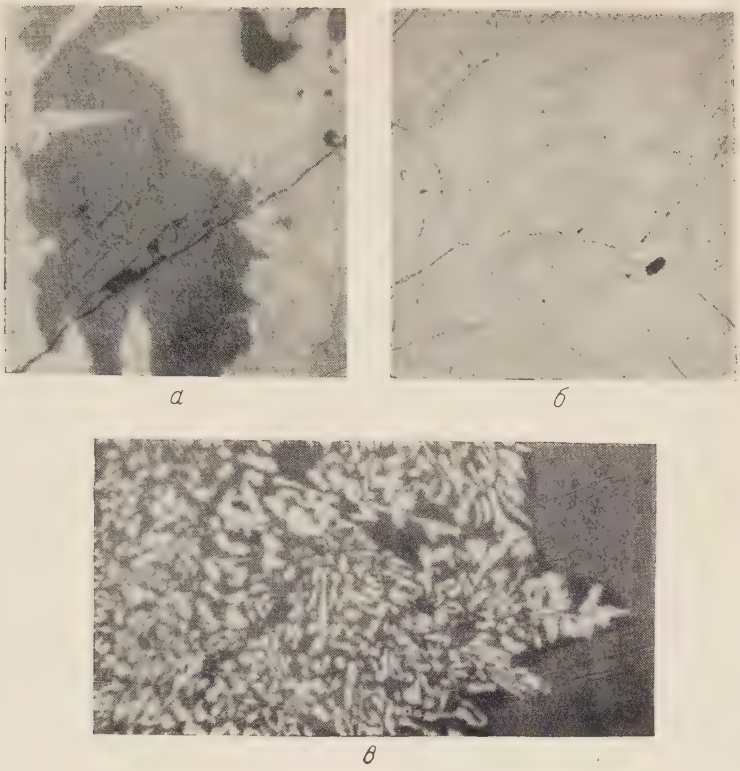


Рис. 1. *а* — замещение борнита (в центре) агрегатом халькопирита и халькозина. Аншлиф, 380 ×; *б* — халькозин с включениями галенита и халькопирита (в центре), развивающимися по минералу из группы энаргита — фаматинита. Аншлиф, 380 ×; *в* — агрегат халькопирита (светлое) и халькозина (темное). Аншлиф. Имм., 1120 ×

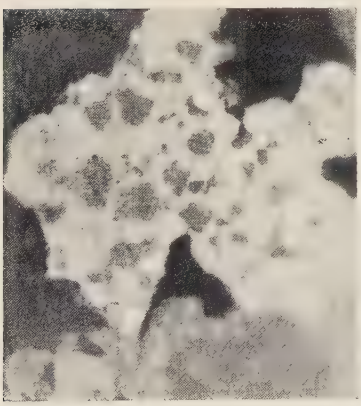


Рис. 2. Сульванит с включениями борнита, халькозина и пирита (в центре). Темно-серое—халькозин, темное — кварц. Аншлиф. Имм., 720 ×

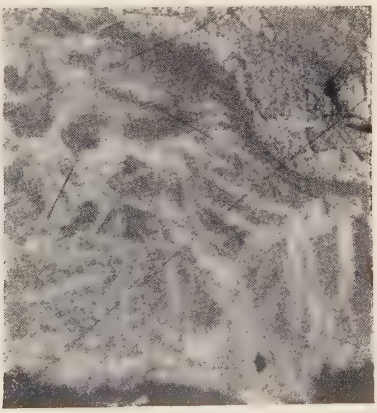


Рис. 3. Графическое срастание штромейерита (светлое) и халькозина (темное). Справа халькозин-халькопиритовый агрегат, замещающий борнит. Аншлиф. 180 ×

с иммерсией обнаруживает отчетливое двуотражение, сопровождающееся цветным эффектом: параллельно удлинению пластинок цвет коричневато-серый, перпендикулярно — розовато-сиреневый. В скрещенных николях очень сильно анизотропен с характерным симметрично-листоватым пластинчатым внутренним строением (структура «олеандрового листа») ([3]). Отражательная способность заметно выше халькозина, но ниже галенита.

Аргентит представлен мелкими (0,05—0,1 мм) изометрической формы зернами в ассоциации с пиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом и самородным серебром.

Самородное серебро в борнит-халькозиновых прожилках встречается часто в виде мелких корольков, волосовидных прожилков и изометрических зерен размером от 0,005—0,01 мм до 0,3 мм. Выделения серебра бывают включены в борнит, блеклую руду, халькозин, а иногда обособляются по границам срастания этих минералов или проникают в кварц и микрокварцит.

Как известно, до последнего времени существует мнение об отсутствии стадийности при формировании алтайских полиметаллических руд. При этом все разнообразие ассоциации минералов в рудах и появление некоторых редких минералов рассматривается как результат метаморфических превращений после отложения руд ([2]).

Выявленная парагенетическая ассоциация рудных минералов, представляющая наиболее позднюю стадию гипогенного минералообразования, подтверждает многостадийный характер процесса гипогенного минералообразования на Змеиногорском месторождении. Отличия рассмотренной ассоциации от основного комплекса сульфидов позволяют заключить, что при отложении минералов поздней стадии растворы характеризовались более низкой температурой и заметно повышенным потенциалом кислорода по сравнению с главной стадией. Этот вывод согласуется с геологическими данными о близповерхностных условиях формирования месторождения.

Проведенными исследованиями подтверждено предположение В. П. Нехорошева о том, что аномальная обогащенность Змеиногорского месторождения серебром связана с интенсивным проявлением здесь самостоятельной существенно серебряной стадии гидротермальной деятельности.

Изучение литературы показывает, что в некоторых колчеданных и полиметаллических месторождениях Центрального Казахстана, Урала и Кавказа (см. ([4]), данные Ф. Л. Смирнова) наблюдаются ассоциации минералов поздней стадии минерализации, аналогичные описанной на Змеиногорском месторождении, при этом во всех случаях также характерны повышенные содержания германия. Последнее должно привлечь еще большее внимание к данному парагенезису, так как не исключена возможность, что в отдельных месторождениях значительные масштабы проявления поздней стадии минерализации могут создавать интересные с промышленной точки зрения концентрации германия. В заключение следует подчеркнуть удивительное сходство минерального состава и строения агрегатов в поздних парагенетических ассоциациях колчеданно-полиметаллических месторождений разных металлогенических провинций (Урал, Алтай, Кавказ), что, вероятно, объясняется однообразием условий формирования данного типа руд.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
21 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Безсмертная, Тр. Всесоюзн. аэрогеол. треста, в. 3 (1957). [2] Б. И. Вейц, И. В. Покровская, Г. П. Болгов, Минералы Рудного Алтая, 1, 1957. [3] И. С. Волынский, Определение рудных минералов под микроскопом, 3, 1949. [4] Л. И. Яковлев, Тр. НИГРИЗолото, в. 21 (1956). [5] P. Ramdohr, Die Erzmineralen und ihre Verwachsungen, Berlin, 1955. [6] A. B. Edwards, Texture of the Ore Minerals and their Significance, Melbourne, 1947.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ПЕТРОГРАФИЯ

И. С. ДЕЛИЦИН

ПРОЯВЛЕНИЯ СТРУКТУР БУДИНАЖА В КВАРЦИТОВО-МРАМОРНЫХ ТОЛЩАХ ЮГО-ЗАПАДНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 27 II 1958)

Будинаж — структурные формы, довольно обычные для комплексов пород, претерпевших в той или иной степени метаморфизм. Согласно существующим представлениям, эти структуры возникают в слоистых (неоднородных) толщах под действием ориентированного давления, при условии, что отдельные пласты слоистой толщи обладают различной пластичностью. Под действием ориентированного усилия пластичные слои начинают «течь» в направлении меньшего давления. Участвующие в этом процессе более жесткие пласты, после небольшой пластической деформации, расчленяются по сложным поверхностям скалывания на ряд отдельных блоков — будин (линзовидной, боченковидной, прямоугольной и т. д. форм), которые затем разобщаются друг с другом пластично деформирующимися слоями.

В литературе для древних архейских пород описываются обычно отдельные случаи будинирования амфиболитов, диабазов, пегматитов и пр., в различных сланцах и гнейсах. Причины, вызывающие пластическое состояние вмещающих эти тела пород, связываются с явлениями мигматизации и гранитизации ([1, 2]).

Встреченный нами случай проявления структур будинажа отличается от описанных ранее как своей необычностью, так и масштабами. Подобные структуры удается наблюдать в толщах так называемых «кварцево-диопсидовых пород» ([3, 4] и др.), развитых в пределах слюдянской (южная оконечность озера Байкал) и слюдянско-зыркузунской (верховье р. Иркута) свит. Обе свиты архея сложены, кроме толщ «кварцево-диопсидовых пород», перемежающимися разностями мраморов (обычно доломитового состава) и различными гнейсами. Обе свиты не несут признаков мигматизации или гранитизации. Толщи «кварцево-диопсидовых пород» этих свит образуют самостоятельные горизонты (мощностью до 200—400 м), представляющие собой довольно пеструю перемежаемость кварцитовых, диопсидовых и мраморных (диопсидизированных в краевых частях) пропластков, что обусловливает полосчатый облик этих «пород». Полосчатость выдерживается лишь в общих чертах. Она крайне неравномерна из-за самых различных переходов тонкополосчатых текстур в грубополосчатые и наоборот; мощность пропластков, как и протяженность их, колеблется от миллиметров до метров и более. Неравномерность полосчатости также обусловлена капризным поведением всех составляющих толщу пропластков — они изгибаются, разветвляются, выклиниваются и пр., хотя и сохраняют в общих чертах единое направление в ориентировке, совпадающее с направлением сланцеватости гнейсов соседних горизонтов.

Происхождение полосчатости кварцево-карбонатных толщ специально никем не исследовалось и почти во всех работах по району обычно указывается (например [4]), что она представляет собой «слоистость первичной осадочной породы, осложненную процессами метаморфизма». Детальное изучение полосчатости позволяет уточнить это положение. В се-

чениях, перпендикулярных к плоскостям с отчетливо проявленной полосчатой текстурой, можно видеть, что возникновение ее обусловлено будинированием мраморных пропластков в кварците. На рис. 1 изображен участок подобного сечения. Темный кварцит достаточно четко обтекает светлые будины более хрупкого мрамора. Интенсивность «течения» кварцита подчеркивается белыми изгибающимися полосками диопсида, придающими большую наглядность происходившему процессу.

Рис. 1. Характерная форма мраморных будин (белое) в кварците (темное) в сечении, перпендикулярном к длинным осям будин

Рис. 2. Расчленение мраморной будины (серое) на прямоугольные блоки (светлое — кварцит)

Будины имеют форму овальную, приближающуюся к линзовидной, с длинной осью (превосходящей в несколько раз другие), ориентированной в основном согласно с простиранием толщи (собственно, сама полосчатость толщ обусловлена характером ориентировки отдельных линз). В зависимости от интенсивности процесса и мощности исходных пропластков величина карбонатных линз колеблется от миллиметров до метров и более. При этом по отдельным формам удается установить, что процесс образования структур будинажа был стадийным. На первой стадии процесса образовались линзовидные формы будин (рис. 1 и 2), а на последующих, за счет линзовидных,— прямоугольные (рис. 2 и 3), путем расчленения линзовидных будин на блоки по плоскостям разрыва, перпендикулярным к их длинным осям (рис. 2). Вероятно, встречающиеся в толще отдельные прямоугольные будины произошли подобным же путем.

Процесс пластического течения кварцита иногда удается наблюдать и под микроскопом на участках, не затронутых перекристаллизацией. На рис. 4 отчетливо видно «течение» кварца вокруг зерен диопсида и кальцита, имеющих линзовидную форму. Зерна диопсида и кальцита ориентированы длинными осями в направлении течения кварцита и напоминают мраморные линзы (рис. 1). Следовательно, и под микроскопом можно видеть, что в условиях, при которых происходило образование структур будинажа, кварцит был более пластичным, чем диопсид и кальцит (т. е. чем мрамор).

Необходимо напомнить, что прочность кварцита при обычных условиях в 3—4 раза превосходит прочность мрамора. Мрамор имеет прочность на сжатие порядка 800—2000 кГ/см², а кварцит — около 3000—4000 кГ/см²

([5]) и др.). Многочисленные наблюдения и эксперименты над мраморами, кварцем и кварцитами показывают, что при прочих равных условиях мрамор довольно легко деформируется пластично, в то время как для кварца и кварцита в подобных условиях эффекта пластичности получить не удавалось ([6,7]) и др.).

Таким образом, необычность данного процесса заключается не только в том, что образование структур будинажа происходило в области отсутствия явлений мигматизации и гранитизации, а главным образом в том, что

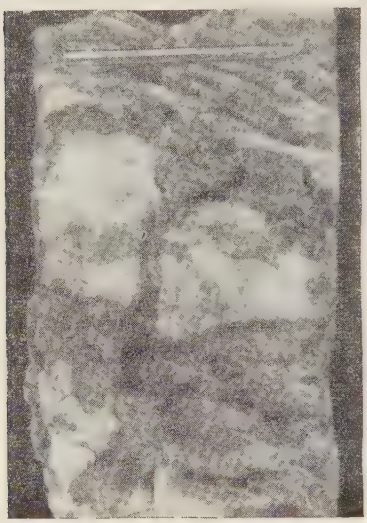


Рис. 3. Прямоугольные будины мрамора (светлое) и в кварците (темное)

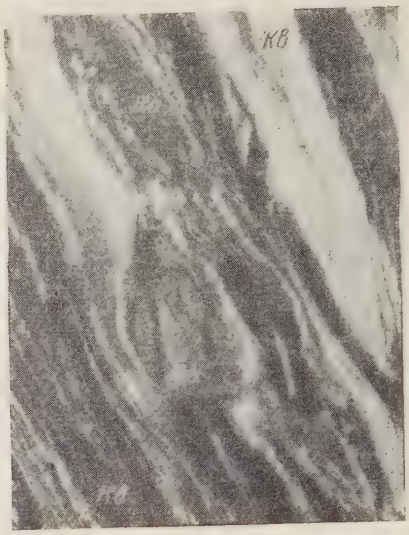


Рис. 4. Характер обтекания кварцем (*Кв*) зерен диопсида (*Ди*) и кальцита (*Ка*). Шлиф № 477. 90 ×; николи +

мрамор оказался более хрупким, чем кварцит. Учитывая, что горизонты кварцево-карбонатных толщ имеют мощность до 200—400 м и протяженность (судя по горизонтам подобных толщ слюдянской свиты) в десятки километров, можно говорить о том, что процесс образования структур будинажа в районе был широко развит.

Большой масштаб будинирования мраморных пропластков в кварците указывает на значительное проявление факторов, стимулировавших возникновение интенсивной пластичности кварцита.

Чем же стимулировалось возникновение пластичности кварцита? Как указывалось выше, в рассматриваемом районе процессы мигматизации и гранитизации практически отсутствуют. Известно также, что одно давление не в состоянии вызвать пластическую деформацию в кварците ([7,8]) и др.). Следовательно, возможно предположение, что интенсивная пластичность кварцита вызывалась факторами, связанными с региональным метаморфизмом (повышенной температурой, растворами и т. д.). Влияние подобных факторов, облегчающих пластическую деформацию кварца, частично подтверждается экспериментами Ек. Цинзерлинг и А. Шубникова ([9]), указывающими на роль фактора температуры в образовании двойников Дофине, а также экспериментами Григгса и Белла ([8]), свидетельствующими о влиянии температуры и растворов на величину разрушающей нагрузки. Иными словами, причиной возникновения структур будинажа в первично слоистой кварцитово-мраморной толще, помимо ориентированного давления, могли быть и факторы метаморфизма (воздействие температуры, растворов), обусловившие повышенную пластичность кварцитовых пропластков, превосходившую пластичность пропластков мрамора.

Эта точка зрения подтверждается биметасоматическим процессом диопсидизации, который сопровождает образование структур будинажа и выражается в развитии белого магнезиального диопсида по доломиту мраморов в краевых зонах мраморных будин, на контакте последних с кварцитом (см. белые оторочки на будинах, рис. 1). Процесс диопсидизации происходил настолько интенсивно, что только в крупных мраморных будинах удается наблюдать реликтовые «ядра» мрамора среди диопсидовой оторочки, тогда как мелкие будины обычно диопсидизированы полностью. Факт одновременности образования структур будинажа и процесса диопсидизации доказывается срывом диопсидовой оторочки с будин мрамора «текущим» кварцитом, что наблюдается в некоторых обнажениях.

По ассоциациям минералов, типичных для кварцево-карбонатных толщ, подверженных будинированию, можно судить об условиях, в которых протекало формирование разбираемых структур. Такие ассоциации минералов, как кварц — кальцит (рис. 4) и доломит — диопсид (в зоне развития диопсидовой оторочки мраморных будин) указывают на то, что образование структур будинажа происходило в условиях безволластонитовой фации глубинности в присутствии растворов при относительно высокой температуре ([10],[11]).

Таким образом, пластичное течение кварцита, необходимое для возникновения структур будинажа в первично-слоистых кварцитово-мраморных толщах, могло возникнуть под действием ориентированного давления в условиях всестороннего сжатия при наличии растворов и соответствующем прогреве всей толщи.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
12 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Сорский, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 16 (145) (1952). [2] Н. Г. Судовиков, Тр. Лаб. геол. докембрия АН СССР, в. 7, 38 (1957), [3] С. С. Смирнов, Матер. по общей и прикл. геол., в. 83 (1928). [4] М. С. Сахарова, Тр. Гос. научно-иссл. инст. горно-хим. сырья, в. 2, 146 (1955). [5] Б. П. Беликов, Б. В. Залесский, Тр. ИГН, в. 89, 78 (1948). [6] Ю. А. Розанов, Ю. А. Косыгин, И. В. Лучицкий, Тр. ИГН, в. 122, Петрографич. сер. (№ 37), 14 (1950). [7] П. В. Бриджмен, Исследования больших пластических деформаций и разрыва, ИЛ, 1955. [8] D. Griggs, J. F. Bell, Bull. Geol. Soc. Am., 49, 1723 (1938). [9] Ек. Цинзерлинг, А. Шубников, Тр. Ломоносовск. инст. геохим., кристаллогр. и минерал., в. 3 (кристаллограф. сер.) 67 (1933). [10] Д. С. Коржинский, Зап. Всеросс. минерал. общ., сер. 1, часть 64, в. 1 (1935). [11] Д. С. Коржинский, Тр. ИГН, в. 12, петрографическая серия (5) (1940).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГИСТОЛОГИЯ

Ю. К. БОГОЯВЛЕНСКИЙ

К ВОПРОСУ О ТОНКОМ СТРОЕНИИ КУТИКУЛЫ НЕМАТОДЫ ASCARIDIA GALLI SCHRANK, 1788

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 11 II 1958)

Строение различных тканей аскарид, в том числе и кутикулы, изучалось рядом авторов ([1–8]) начиная еще с прошлого столетия. Главным образом работы велись над изучением строения кутикулы человеческой, свиной и лошадиной аскарид. Было установлено, что кутикула аскарид состоит из 10 различных слоев: 1) наружный корковый, 2) внутренний корковый, 3) фибриллярный, 4) матриксовый, или гомогенный, 5) лентовидный, 6) наружный волокнистый, 7) средний волокнистый, 8) внутренний волокнистый, 9) базальный и 10) пограничная, или базальная, мембрана.

Строение кутикулы Ascaridia galli было описано только Френценом ([9]), который констатировал у нее 6 слоев, следуя общепринятой для аскарид схеме, а именно: 1) наружный корковый, 2) матриксовый, 3) лентовидный, 4) наружный волокнистый, 5) внутренний волокнистый и 6) базальная мембрана.

Характерные для других аскарид внутренний корковый, фибриллярный, средний волокнистый и базальный слои Френценом не были обнаружены.

Для уточнения строения кутикулы A. galli мы решили воспользоваться наиболее типичными методами окраски, используемыми различными авторами при изучении кутикулы аскарид, а также методом электронной микроскопии, примененным для изучения строения кутикулы нематод впервые.

Было исследовано более двадцати взрослых форм A. galli обоего пола с длиной тела у самок от 65 до 90 мм и у самцов от 35 до 60 мм. Кутикула изучалась как на продольных, так и на поперечных срезах, причем у каждой формы исследовался передний конец в области пищевода (4—5 мм от губ), середина тела (в области вульвы) и задний конец (5—6 мм от заднего конца).

Объекты фиксировались в смесях Суза и Карнуа и в жидкости Ценкера. Материал заливался в парафин. Срезы толщиной в 6—7 μ окрашивались по Маллори, гемалауном с докраской эозином, железным гематоксилином по Гейденгайну и гемалаун-эозин-оранжем по Матису.

Для электронной микроскопии материал фиксировался по Паладу ([10]) в буферированном ацетат-вероналом 1% растворе четырехокиси осмия при pH 7,3—7,4. После промывки и обезвоживания объекты заключались в смесь метакрилатов бутила и метила (4 : 1). Срезы толщиной 0,02—0,03 μ изготовлялись на ультрамикротоме УМ-2 Купцова и изучались без вымывания материала заливки при помощи электронного микроскопа типа УЭМ-100 при напряжении 60 кв.

Кроме того, объекты, фиксированные для электронной микроскопии 1% раствором четырехокиси осмия и заключенные в смесь метакрилатов бутила и метила (4 : 1), резались на микротоме УМ-2 Купцова (толщина срезов 0,5 μ). Такие срезы изучались без дополнительной окраски при помощи светового микроскопа.

При окраске по методу Матиса и железным гематоксилином по методу Гейденгайна мы, так же как и Френцен, насчитываем в кутикуле A. gall шесть слоев, но в отличие от него не находим лентовидного слоя, а всегда видим два корковых. Наружный корковый слой (0,7—1 μ) окрашивается значительно темнее, чем прилегающий к нему внутренний корковый слой и не является сплошным, а слагается из отдельных лент, образующих кольца; при этом прерывистая его природа выступает только на продольных срезах, на поперечных же срезах этот слой кажется сплошным. Внутренний корковый слой сплошной и имеет толщину от 1 до 1,5 μ.

На препаратах, окрашенных по Маллори (рис. 1 *а*), нам удалось выявить (как на поперечных, так и на продольных срезах) не описанный Френценом седьмой слой — фибриллярный, находящийся между внутренним корковым и матриксовым слоями. Фибриллярный слой, имеющий толщину 1,5 μ интенсивно окрашивается в синий цвет и пронизан сложной сетью фибрилл

Матриксовый слой (2,5—3 μ) окрашивается слабо и имеет гомогенную структуру. В нем хорошо видны пронизывающие его описанные Толдтом соковые канальцы ([11–13]).

Наружный волокнистый слой выделяется благодаря своей более темной окраске. В нем ясно видны диагонально расположенные волокна. Толщина слоя колеблется от1 до 1,5 μ. Внутренний волокнистый слой толще наружного (1,5—2 μ) и окрашивается значительно слабее. Волокна, проходящие также диагонально, выявляются хуже. От гиподермы внутренний волокнистый слой отделяется тонкой, гомогенной базальной мембраной.

Общая толщина кутикулы у. A. galli достигает 8—9 μ. Строение кутикулы у представителей обоего пола не различается и одинаково по всей длине тела гельминта.

На неокрашенных препаратах, фиксированных 1% раствором четыреокиси осмия, удалось подтвердить описанное нами выше число слоев кутикулы (7 слоев) и их соотношение (рис. 1*б*). Наиболее осмиефильным является наружный корковый слой.

Внутренний корковый слабо вычернивается осмием и без резкой границы переходит в фибриллярный слой, который является более осмиефильным. Этот последний слой по краям осмируется слабее. Граничащий с ним матриксовый по интенсивности почернения мало отличается от фибриллярного слоя, однако он все же светлее, чем рядом расположенный наружный волокнистый. Внутренний волокнистый слой осмируется очень слабо. Базальная мембрана на препаратах темная и довольно тонкая.

В электронном микроскопе, наряду с вышеописанными семью слоями, мы находим еще один очень отчетливый слой, названный нами мембрановидным (рис. 2), который находится между внутренним корковым и фибриллярным слоями. Наружный корковый слой сильно осмирован только с периферической стороны и нерезко переходит во внутренний корковый слой (рис. 3). Фибриллярный слой довольно светлый. Наиболее темным в электронном микроскопе выглядит мощный матриксовый слой со светлыми соковыми ходами, которые особенно ясно видны в наружном волокнистом слое.

Волокнистые слои, слабо вычерненные осмием, и темная базальная мембрана представлены на рис. 4.

Рис. 1. Кутикула и гиподерма A. galli. Поперечный срез. *а* — Ценкер, Маллори: *б* — Палад, 900 × Обозначения здесь и на рис. 2, 4: *1*—наружный корковый слой, *2*—внутренний корковый слой, *3*—мембрановидный слой, *4*—фибриллярный слой, *5*—матриксовый слой, *6*—наружный волокнистый слой, *7*—внутренний волокнистый слой, *8*—базальная мембрана, *9*—гиподерма

Рис. 2. Внутренний корковый, мембрановидный, фибриллярный и матриксовый слои кутикулы A. galli. Поперечный срез. Палад. 14000 ×

Рис. 3. Кутикула A. galli. Поперечный срез. Палад. 14000 ×

Рис. 4. Наружный, внутренний волокнистые слои кутикулы и базальная мебрана A. gall Поперечный срез. Палад. 14000 ×

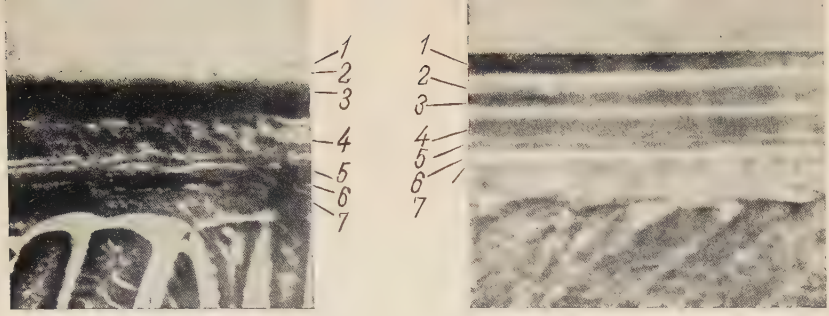


Рис. 1

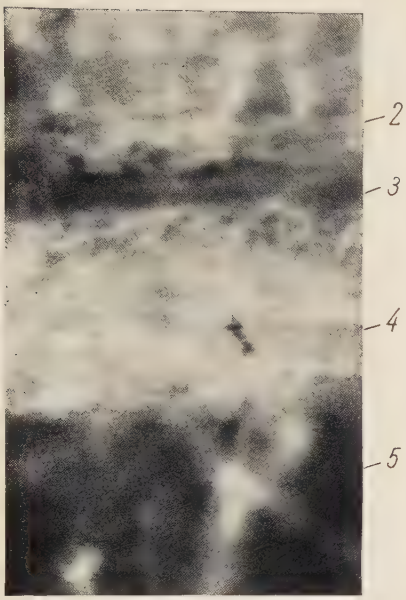


Рис. 2

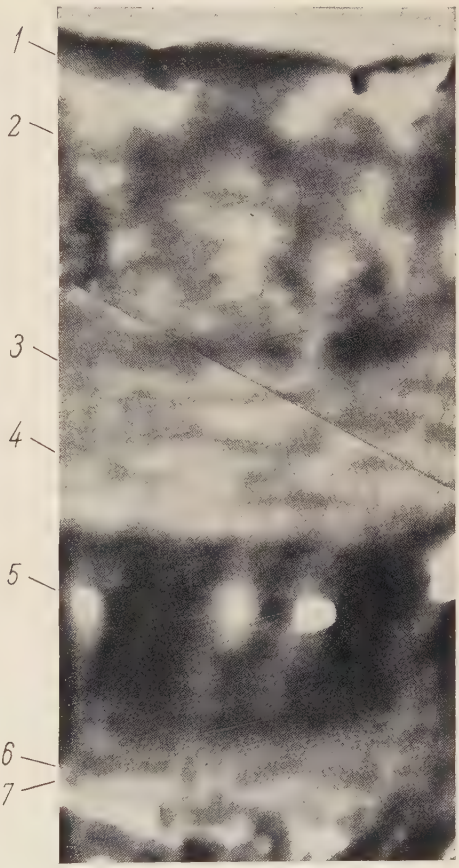


Рис. 3

Рис. 4

Таким образом, сочетая обычную световую и электронную микроскопии, ы находим в кутикуле A. galli следующие слои: 1) наружный корковый,) внутренний корковый, 3) мембрановидный, 4) фибриллярный, 5) матрик- овый, 6) наружный волокнистый, 7) внутренний волокнистый и 8) базаль- ная мембрана.

Гельминтологическая лаборатория
Академии наук СССР

Поступило
8 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Bömmel, Arb. Zool. Inst., **10**, 189 (1894). [2] B. Chitwood, Proc. Helmin- hol. Soc. Washington, **3** (1936). [3] W. Glaue, Zs. wiss. Zool., **95**, 551 (1910). [4] R. Goldschmidt, Zool. Zbl., **11**, 378 (1904). [5] R. Goldschmidt, Zool. Anz., **28**, 59 (1905). [7] Г. Гофман, Руководство к практическим занятиям по сравнит. гистологии, М.— Л., 1937. [7] K. Schneider, Lehrbuch der vergleichenden Histologie der Tiere, ena, 1902. [8] K. Schneider, Histologisches Prakticum der Tiere, Jena, 1908. [9] K. Frenzen, Zool. Jahrb., Abt. f. Anat. u. Ontogen. d. Tiere, **73**, 395 (1954). [10] G. Pala- e, J. Exp. Med., **95**, 282 (1952). [11] K. Toldt, Zool. Anz., **27**, 728 (1904). [12] K. Toldt, Zool. Anz., **28**, 539 (1905). [13] K. Toldt. Zool. Anz., **39**, 495 (1912).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕНЕТИКА

С. И. АЛИХАНЯН и Т. С. ИЛЬИНА

МУТАГЕННОЕ ДЕЙСТВИЕ АКТИНОФАГА

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 1 III 1958)

В 1952 г. Циндер и Ледерберг открыли явление трансдукции у салмонелл, которое заключается в способности фага в некоторых случаях передавать вновь зараженным бактериям отдельные свойства, характерные для бактерий, в которых фаг размножался ([6]).

Рядом авторов было показано, что при заражении фагом в клетку бактерии проникает только дезоксирибонуклеиновая кислота, а белковая часть фага остается вне бактерии.

В связи с вышеуказанным нам представлялось интересным изучить изменчивость актиномицетов под воздействием актинофага.

В литературе имеются некоторые данные о действии актинофага на фагочувствительные культуры актиномицетов. Так, Я. И. Раутенштейн ([1,2]) в своих работах основное внимание уделяет вопросу получения фагоустойчивых культур актиномицетов под действием актинофагов.

Карвейл ([4]) отмечал многообразие форм колоний, выращенных из фаголизата. Его данные подтверждаются неопубликованными данными, полученными Н. Я. Федоровой в нашей лаборатории, об изменчивости штаммов-продуцентов стрептомицина под влиянием актинофагов.

Нами ([3]) экспериментально была показана высокая частота мутаций (до 90%) у штамма Н-6 Actinomyces olivaceus, возникающих под воздействием фага № 1, выделенного из культуры A. globisporus streptomycini (штамм II) (табл. 1).

Таблица 1

Естественная изменчивость штамма Н-6 A. olivaceus и его изменчивость под воздействием фага № 1

Тип колоний	Под воздействием фага		Под воздействием фага	
	абс. число колоний	%	абс. число колоний	%
Темно-серые типичные	2327	97,9	21	1,54
Светло-серые	15	0,65	270	20,0
Белые	17	0,73	32	2,3
Неспорулирующие	16	0,72	9	0,64
Светло-желтые	нет	—	464	34,2
Лимонные пленчатые	нет	—	61	4,5
Светло-зеленые	нет	—	1	0,07
Мозаичные	нет	—	17	1,25
Карликовые	нет	—	483	35,5

Типы мутаций, возникающих под действием фага, напоминали типы мутаций, возникающих под действием ультрафиолетовых лучей.

Максимальная частота мутаций, индуцируемых у.-ф. лучами при дозе 2000 эрг/мм^2, достигала 13,5%. Частота же мутаций, индуцируемых фагом,

стигала 98%. Это дало нам основание считать актинофаг мощным мута-нным фактором.

Представляло интерес изучение мутационного процесса штамма H-6 olivaceus под воздействием других актинофагов. Для этого были ис-ользованы актинофаги № 2671 и № 8238, любезно предоставленные нам: ервый — проф. Г. Ф. Гаузе и второй — Я. И. Раутенштейном.

Актинофаг № 2671 культивировался на A. olivaceus № 2671, а актино-аг № 8238 на A. olivaceus № 8238.

В условиях глубинного роста штамм H—6 подвергается эффективному изису, вызываемому фагами № 2671 и № 8238.

Споры штамма H-6 вносились в колбы Эрленмейера емкостью в 350 мл 40 мл питательной среды следующего состава: кукурузный экстракт 1%, $(NH_4)_2SO_4$ 0,5%, $CaCO_3$ 0,5%, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,3 мг %, гидрол 1,5%, крах-ал 1%. Одновременно со спорами в колбы добавлялся фаг.

Колбы инкубировались на круговой качалке, делающей 220—240 об/мин, ри 28°.

После 48-часовой совместной инкубации штамма с актинофагом содер-имое колб рассевалось на агаровую среду в чашки Петри. Одновременно рассевом фаголизата делался рассев контрольной культуры штамма H-6, ыращенной при тех же условиях, но без добавления актинофага.

Все выросшие колонии, как типичные, так и измененные, пересевались а скошенный агар в пробирки, после чего вновь проверялись путем по-ева уколом на агаровую среду в чашки Петри.

Таким образом, только после третьего пассажа определялась наследст-енная изменчивость (т. е. устойчивость в пассажах) и производился окон-ательный подсчет как типичных для штамма H-6, так и измененных ко-оний, т. е. мутантов.

Таблица 2

Изменчивость штамма H-6 A. olivaceus под воздействием фагов № 2671 и № 8238

Тип колоний	Без воздействия фага		Под воздействием фага			
			фаг № 2671		фаг № 8238	
	абс. число колоний	%	абс. число колоний	%	абс. число колоний	%
емно-серые типичные	2122	99,02	48	2,74	104	27,9
ветло-серые	3	0,13	10	0,58	—	—
елые	15	0,70	52	3,0	22	5,9
еспорулирующие	3	0,15	4	0,23	—	—
озаичные	нет	—	—	—	70	19,0
оричневые	нет	—	6	0,35	—	—
рко-желтые складчатые аспорогенные	нет	—	868	49,3	—	—
ерные	нет	—	—	—	26	6,9
ветло-серые складчатые аспорогенные	нет	—	—	—	150	40,3
арликовые	нет	—	770	43,8	—	—

В табл. 2 представлены данные спонтанной частоты мутаций штамма -6 A. olivaceus и частота мутаций этого штамма после совместного куль-ивирования его с актинофагами № 2671 и № 8238.

Как видно из табл. 2, частота мутаций под действием актинофага № 2671 остигает также большой цифры (97,2%), с тем отличием, что под действием ктинофага № 2671 возникают мутанты иного типа, чем при действии фага № 1 (табл. 1 и 2). В то же время мутации, возникающие под действием фага № 8238 имеют отличные от первых двух фагов частоту возникновения и морфологическую характеристику.

Таким образом, из сравнения действия трех актинофагов на штамм H-6 идно, что действие всех трех фагов глубоко специфично.

Для того чтобы найти объяснение тому факту, что разные фаги вызы вают разного типа морфологические мутации у штамма Н-6, мы решили об ратить внимание на особенности штамма-хозяина, на котором размножа лись фаги, именно — влияет ли культура актиномицета, на которой раз множается фаг, на мутационный спектр, определяемый действием фага.

В наших опытах актинофаг № 1 был размножен нами на двух разны культурах актиномицетов. В результате было получено два варианта фаг № 1.

I вариант фага № 1 был размножен на штамме № 2 A. globisporus strep tomycini, образующем белые, хорошо спорулирующие колонии. II вари ант фага № 1 был размножен на штамме Н-6 A. olivaceus, образующем как было указано выше, темно-серые, хорошо спорулирующие колонии.

При сравнительном изучении мутаций штамма Н-6, возникающих по действием этих двух вариантов актинофага № 1, были получены результа ты, приведенные в табл. 3, из которых видно, что морфологические мутации

Таблица 3

Изменчивость штамма Н-6 под действием I и II вариантов фага № 1

Тип колоний	Контроль		Под действием I варианта фага № 1		Под действием II варианта фага № 1	
	абс. число колоний	%	абс. число колоний	%	абс. число колоний	%
Темно-серые типичные	445	96,3	6	1,7	5	1,17
Светло-серые	4	0,9	36	10,5	1	0,0
Белые	9	2,0	12	3,5	нет	0,23
Светло-желтые	нет	0,0	150	44,3	4	0,0
Мозаичные	1	0,2	1	0,3	4	0,94
Голые (неспорулирующие)	3	0,6	2	0,6	нет	0,94
Лимонные	нет	0,0	9	2,6	1	0,0
Светло-зеленые	нет	0,0	1	0,3	77	0,23
Черные	нет	0,0	нет	0,0	64	18,0
Коричневые	нет	0,0	нет	0,0	270	15,0
Карликовые	нет	0,0	122	36,2		63,5

штамма Н-6 под действием I варианта фага № 1, т. е. выделенного из штам ма № 2 A. globisporus streptomycini, резко отличаются от мутаций, возни кающих под действием II варианта актинофага № 1, т. е. актинофага, вы деленного из штамма Н-6 Act. olivaceus.

Под действием I варианта фага № 1 были получены мутации светлы окрасок: 10,5% светло-серых (которых не было получено под действием I варианта фага № 1), 44,3% светло-желтых (которых также не было в опыт со II вариантом фага № 1) и 2,6% лимонных (также отсутствующих в опыт со II вариантом фага № 1). Вместе с тем, в опыте со II вариантом фага № было получено более 30% мутантов темных окрасок (черных и коричне вых). Эта специфическая особенность мутационного процесса повторялас в большом количестве опытов. Особенно бросалось в глаза возникновени черных и коричневых мутантов в каждом опыте со II вариантом фага № и светло-серых и светло-желтых с I вариантом актинофага.

Можно допустить, что в основе описанного нами явления лежит неко торое сходство с явлением трансдукции у бактерий. В наших опытах мы не имеем передачи вполне определенных свойств культуры-хозяина, на ко торой фаг размножался, что имеет место при трансдукции, описанной в ли тературе. Однако нами была получена совершенно определенная морфоло гическая изменчивость разного типа под действием вариантов одного того же фага (№ 1), выращенного на разных культурах актиномицетов.

Приведенные выше экспериментальные данные дают основание для бсуждения некоторых вопросов, связанных с характером действия акти-офагов на актиномицеты.

В результате заражения культуры актиномицета актинофагом почти се выросшие колонии этой культуры оказываются измененными, причем ти изменения наследственны, что дает нам основание говорить об актино-аге, как о мутагенном факторе.

Изменения эти не вызваны деструкцией колоний в результате повреж-ающего действия актинофага. Некоторые группы измененных колоний, олученных нами, повторяют те морфологические мутанты, которые воз-икают у изучаемого вида актиномицета под действием у.-ф. лучей. Однако озникают и такие мутанты, которые до сих пор не наблюдались при изу-ении изменчивости штамма Н-6 под действием у.-ф. лучей.

Вторая особенность, которая была нами вскрыта в приведенных выше ксперименгах, сводится к специфическому характеру мутагенного дейст-ия фага, что дает нам основание говорить о «мутационном спектре», при-ущем каждому актинофагу.

Если описанное нами явление мы подводим под понятие «мутационный роцесс», то третья особенность фагов — определять характер возникаю-их мутаций в зависимости от того, на какой культуре размножался ак-инофаг,— в какой-то мере сходна с явлением трансдукции.

Можно думать, что актинофаг в результате размножения на определен-ой культуре актиномицета становится носителем определенной генети-еской информации, специфическая оссбенность которой затем передается аражаемой этим актинофагом культуре актиномицета.

Иначе говоря, воздействуя на клетки штамма Н-6 у.-ф. лучами, мы про-изводим перестройку наследственных факторов непосредственно облучае-ой клетки, тогда как при воздействии на клетки этого же штамма актино-агом мы как бы привносим в сбрабатываемую клетку измененные факторы, характер которых определяется природой той клетки, на которой он в вою очередь размножался.

О механизме мутагенного действия актинофага судить на основании аших данных пока трудно. Тем не менее, можно предположить, что ДНК ага, проникая в клетку актиномицета, делает ее лизогенной, причем час-ицы ДНК фага включаются в компоненты ДНК клетки-хозяина и иг-ают роль трансформирующего агента.

Имеем ли мы дело в описанном нами явлении с мутационным процессом ли же с новой формой трансдукции, покажут дальнейшие исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт антибиотиков

Поступило
24 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. И. Раутенштейн, Микробиология, № 3, 252 (1954). [2] Я. И. Рау-енштейн, Актинофагия, Докторская диссертация, М., 1957. [3] S. Y. Alikha-ian, T. S. Ilyina, Nature, **179**, № 4563, 784 (1957). [4] E. Carvajal, Myco-ogia, **45**, 2, 209 (1953). [5] A. D. Herschey, M. Chase, J. Gen. Physiol., **36**, (1953). [6] N. D. Zinder, J. Lederberg, J. Bacteriol., **64**, 679 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГЕНЕТИК

Член-корреспондент АН СССР Н. И. НУЖДИН, Н. И. ШАПИРО и И. А. НЕЧАЕВ

РОЛЬ КОНСТИТУЦИОНАЛЬНЫХ (НАСЛЕДСТВЕННЫХ) ОСОБЕННОСТЕЙ В РАДИОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЖИВОТНЫХ

Изучение факторов, определяющих радиочувствительность организмов, имеет большое значение как для выяснения закономерностей действия ионизирующих излучений на биологические объекты, так и для поисков путей и средств биологической защиты от повреждающего действия ионизирующих излучений.

В настоящее время накоплен достаточно обширный материал, свидетельствующий о неодинаковой чувствительности различного вида клеток, тканей и органов к воздействию ионизирующих излучений. Установлено также отличие разных видов животных и растений по радиочувствительности (1). В этой связи особый интерес представляет выяснение наследственных особенностей, определяющих степень радиочувствительности организмов, принадлежащих к одному виду. Нужно иметь в виду, что любое изменение реакции организма на ионизирующее воздействие, чем бы оно ни определялось, всегда проходит на фоне наследственно обусловленной радиочувствительности. Поэтому при анализе действия защитных веществ, при выяснении роли физиологического состояния в определении меры лучевого поражения и т. п. важно знать конституционально или наследственно обусловленную степень радиочувствительности, которой характеризуется данный вид или линия животных.

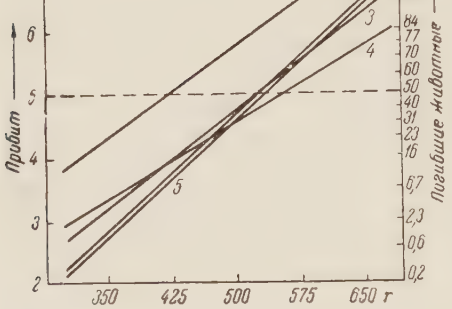


Рис. 1. Зависимость гибели мышей от дозы облучения. Линии мышей: *1* — C_3HA, *2* — C_{57} (Иг.), *3* — afb, *4* — CC_{57}, *5* — A. Значение доз выражено в lg

За последние годы выполнен ряд исследований, в частности на млекопитающих, в которых установлена зависимость глубины лучевого поражения от наследственных особенностей взятой линии животных. Показано, что степень поражения той или другой ткани или органа зависит от конституциональных различий используемых животных ([2–4]). При одних и тех же условиях облучения установлена неодинаковая выживаемость мышей, принадлежащих к различным линиям ([1–15]). Одни и те же защитные вещества оказывают не одинаковый эффект на мышей различных линий. Например, диэтилстилбестрол в разной степени защищает мышей линии A и C_{57}-черные ([5]).

Уже ограничиваясь только сказанным, можно считать линейные различия в радиочувствительности мышей строго доказанными. Вместе с тем совершенно очевидна необходимость дальнейшего изучения этого вопроса, что и обусловило постановку настоящего исследования; материалы одного из его разделов и публикуются в настоящей статье.

В работе использовались мыши таких широко известных линий, как A, afb, C_3HA и CC_{57}([16–19]). Наряду с этим была использована сублиния C_{57}-черные (Иг.). Названная сублиния была получена от скрещивания самки линии A с самцом C_{57}-черные и последующего родственного разведения брат × сестра в течение 7 поколений.

Самцы указанных линий в возрасте 2,5 мес., вес которых колебался в пределах 19—23 г, подвергались общему однократному рентгеновскому облучению в дозах: 350, 425, 500, 575 и 600 г. Облучение проводилось на аппарате РУП (15 ма, 190 кв, фильтры Cu 0,5 мм, Al 0,75 мм, мощность дозы 32 г/мин) или трехтрубочном аппарате (10 × 3 μа, 150 кв, фильтры те же, мощность дозы 46—54 г/мин).

Во всех экспериментах одновременно с мышами любых изучаемых линий всегда облучались и мыши C3HA. Последнее проводилось в целях биологического контроля за возможными случайными отклонениями как в дозах рентгеновского воздействия, так и в условиях содержания животных, могущих сказаться на эффекте облучения. Собранный материал показал, что результаты облучения мышей линии C3HA, полученные в разных сериях эксперимента, статистически достоверно друг от друга не отличаются. Это позволило материал всех серий экспериментов суммировать и исследовать как единое целое. Полученные данные представлены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 материалы по выживаемости мышей анализировались пробит-методом ([20]). Результаты пробит-анализа, представленные графически на рис. 1, показывают, что мыши C3HA наиболее радиочувствительны, давая наивысшую смертность после облучения при всех дозах воздействия. Второе место по чувствительности к воздействию занимают мыши afb. Мыши C_{57}-черные (Иг.) и A, наиболее родственные по своему происхождению, показали одинаковую радиочувствительность, о чем свидетельствует сходство пробит-линий.

При высоких дозах воздействия наиболее радиорезистентными оказались мыши CC_{57}. Вместе с тем при относительно малых дозах облучения их резистентность была даже несколько меньшей, чем у мышей линии A и C_{57}-черные (Иг.). Хорошо отражают относительную радиочувствительность мышей сравниваемых линий, приводимые ниже значения DL_{50}, установленные в условиях различного

Таблица 1

Смертность и средняя продолжительность жизни погибших после рентгеновского облучения самцов мышей разных линий

Доза облучения	Линия CC_{57}			Линия A			Линия C_{57}-черные			Линия afb			Линия C3HA		
	облучено	погибло	средн. продолжит. жизни погибших мышей, дн.	облучено	погибло	средн. продолжит. жизни погибших мышей, дн.	облучено	погибло	средн. продолжит. жизни погибших мышей, дн.	облучено	погибло	средн. продолжит. жизни погибших мышей, дн.	облучено	погибло	средн. продолжит. жизни погибших мышей, дн.
350	32	3 (9,4)*	15,2	31	0	—	30	2 (6,7)	22,5	46	5 (10,8)	17,5	52	17 (32,7)	15,3
425	30	4 (13,3)	20,0	31	1 (3,2)	23,5	33	7 (21,3)	12,5	64	5 (7,9)	18,5	53	23 (43,5)	10,8
500	39	13 (33,3)	13,0	31	20 (64,5)	10,6	58	14 (24,2)	13,1	32	16 (50,0)	9,1	83	65 (78,2)	11,3
575	30	15 (50,0)	11,7	31	18 (58,1)	9,0	33	28 (84,8)	7,5	33	23 (69,7)	11,6	48	47 (98,0)	9,4
650	30	27 (90,0)	9,2	30	27 (90,0)	7,4	31	29 (93,5)	7,2	32	32 (100,0)	6,6	74	74 (100,0)	6,9

* В скобках показано число погибших мышей в процентах.

времени наблюдения за облученными животными (15, 20 и 30 дней).

Линия мышей	$DL_{50/15}$, r	$DL_{50/20}$, r	$DL_{50/30}$, r
CC_{57}	561	549	539
A	537	537	518
C_{57}-черные (Иг.)	529	522	514
afb	519	510	504
C_3HA	452	420	412

Приведенные данные показывают, что независимо от сроков гибели 50% облученных животных порядок расположения изучаемых линий мышей по их радиочувствительности сохраняется. При этом в значительной степени сохраняются также количественные характеристики различий между линиями. Так, $DL_{50/30}$ для мышей CC_{57} превышает соответствующую величину для мышей C_3HA на 126 r, а при $DL_{50/15}$ на 109 r.

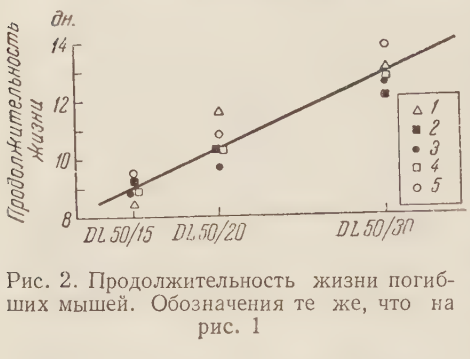


Рис. 2. Продолжительность жизни погибших мышей. Обозначения те же, что на рис. 1

Другой важной характеристикой эффективности лучевого воздействия является средняя продолжительность жизни погибающих от облучения животных. Исходя из предположения, что в исследуемом диапазоне доз имеет место линейная зависимость между продолжительностью жизни погибших животных и дозой воздействия, мы вычислили среднюю продолжительность жизни мышей, которые погибли бы от облучения DL_{50}. Допущение линейной зависимости оправдало себя в ходе дальнейшей статистической обработки материала. Так, было показано, что теоретически ожидаемая прямая, вычисленная на основе эмпирических данных по способу наименьших квадратов, хорошо совпадает с полученными в эксперименте данными по средней продолжительности жизни облученных животных.

Рассмотрение полученного материала показало большое сходство величин, характеризующих среднюю продолжительность жизни погибших мышей различных линий, при облучении их LD_{50} (независимо от того, за какие сроки вычислялись значения последней). Обнаруженная закономерность нашла графическое отображение на рис. 2.

Тот факт, что у всех мышей при облучении их в дозах, уравненных по эффективности летального действия, сроки гибели оказались сходными, очевидно, говорит об единстве физиологических механизмов лучевой смерти животных, принадлежащих к линиям, отличающимся по своей радиочувствительности.

Институт генетики
Академии наук СССР

Институт биофизики
Академии наук СССР

Поступило
17 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Шапиро, Сборн. Очерки по радиобиологии, 1956 стр. 99. [2] P. S. Henshaw, J. Nat. Cancer Inst., **4**, 485 (1944); **4**, 513 (1944). [3] N. S. Kaplan, P. Janice, Proc. Exp. Biol. and Med., **79**, 670 (1952). [4] M. C. Reihard et al., ibid., **85**, 367 (1954). [5] Н. И. Шапиро, А. М. Кузин, Н. И. Нуждин, Сборн. работ по радиобиологии, 1955, стр. 51. [6] P. S. Henshaw, E. F. Kiley, G. E. Stapleton, Radiology, **49**, 349 (1947). [7] E. Lorenz et al., Radiology, 49, 274 (1947). [8] T. C. Evans, Radiology, **50**, 80 (1948). [9] E. Lorenz, C. Congdon, D. Uphoff, Radiology, **58**, 863 (1952). [10] D. Grahn, J. Exp. Zool., **125**, 39 (1954). [11] J. W. Gowen, J. Stadler, J. Exp. Zool., **132**, 133 (1956). [12] H. J. Kohn, R. F. Kollman, Rad. Res., **5**, 309 (1956). [13] H. J. Kohn, Am. J. Physiol., **165**, 27 (1957). [14] J. Stadler, J. Gowen, Biol. Bull., **12**, 400 (1957). [15] Н. В. Лучник, ДАН, **114**, № 4, 754 (1957). [16] Н. Н. Медведев, Бюлл. эксп. биол. и мед., **24**, 1, 18 (1947). [17] Е. Е Погосянц, Тр. АМН СССР, **26**, в. 6, 19 (1953). [18] А. М. Дядькова, Н. Н. Медведев, Вопр. онкол., **2**, 2, 201 (1956). [19] Л. А. Малюгина, Н. Н. Медведев, Вопр. онкол., **2**, 3, 308 (1956). [20] D. J. Finney, Probit. Analysis, Cambridge, 1947.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГИДРОБИОЛОГИЯ

Е. Ф. МАНУЙЛОВА

К ВОПРОСУ О ЗНАЧЕНИИ ЧИСЛЕННОСТИ БАКТЕРИЙ В РАЗВИТИИ ВЕТВИСТОУСЫХ РАЧКОВ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 3 III 1958)

Имеющиеся данные об использовании и пищевой ценности бактерий в питании ветвистоусых рачков ([6]) и ряд наблюдений в водоемах ([1–4]) достаточно убедительно говорят о значении бактерий в развитии Cladocera в естественных условиях. Дальнейшие исследования требуют количественной характеристики потребления бактериальной пищи, в связи с чем значительный интерес представляет вопрос, насколько удовлетворяют потребности фильтраторов естественные концентрации бактерий. То обстоятельство, что Cladocera не обнаруживают заметной элективности по отношению к отдельным группам бактерий ([5]) и что разные виды потребляют неодинаковые их количества ([7]), позволяет думать, что состав и биомасса Cladocera в водоеме в значительной степени определяются общей численностью бактерий в воде.

Занимаясь исследованиями на одном из притоков Волжского плеса Рыбинского водохранилища, мы наряду с полевыми* произвели аквариальные наблюдения с целью выяснения роли бактерий в массовом развитии ветвистоусых рачков в этом водоеме. Различные виды Cladocera, выловленные из водоема, содержались без дополнительного кормления в естественной воде, из которой фильтрованием через предварительный мембранный фильтр исключались водоросли и детрит и, таким образом, рачкам предоставлялась, главным образом, бактериальная пища (просмотр культур всегда показывал отсутствие водорослей и детрита). Учитывая то обстоятельство, что численность бактерий в водоеме колеблется, и стараясь поддерживать их содержание в аквариальных условиях ближе к естественным, воду в культурах мы меняли ежедневно. Рачки содержались поодиночке в цилиндрах (объем 40 и 80 см^3). При ежедневном просмотре у молоди прослеживался рост и прохождение линек от рождения до половозрелости, у взрослых — изменения плодовитости и продолжительности периода формирования эмбрионов нового помета. Такие наблюдения велись с начала июля по 20 сентября. В течение большей части этого периода температура в водоеме колебалась около 15—18°, средняя температура в лабораторных условиях составляла 13—14° (при суточных колебаниях, достигающих иногда 10—12°).

В развитии бактерий в водоеме и в состоянии экспериментальных рачков за это время наметились два периода. На протяжении первого, охватывающего почти весь июль, численность бактерий в р. Шуморовке была относительно невысокой (не более 400 тыс. в 1 см^3), и развитие одной генерации длилось более суток. В этот период в аквариальных условиях большинство рачков быстро (через 2—3 дня) погибали, и только некоторые жили до 10—14 дней. Молодь большинства видов гибла, не проходя ни

* Частые сборы планктона (планктонными сетками с газом №№ 49 и 77) и бактерий для прямого счета и ряд опытов по определению продолжительности развития одной генерации бактерий по принятой в микробиологии ([1]) методике.

одной линьки. Только Peracantha truncata и Scapholeberis mucronata разви вались нормально и через 7—8 дней достигали половозрелости.

В начале августа размножение бактерий в водоеме усилилось и в сере дине месяца достигло достаточной интенсивности (в течение суток разви валось 3,4 генерации). Общее число бактерий в августе и сентябре коле балось в пределах 434—1200 тыс. в 1 см³. В эти месяцы продолжительност жизни ряда видов (Daphnia longispina, Simocephalus vetulus) в аквариаль ных условиях достигала естественной (около 30 дней), у других, которы в июле не жили более одного дня (Sida crystallina), она составляла до 10– 14 дней. Развитие и рост молоди рачков в это время происходил нормаль но — половозрелость наступала (у Daphnia cucullata, Daphnia longispina Ceriodaphnia pulchella, Simocephalus vetulus) на 9—14 день, размеры тел рачков всех стадий были такие же, как у рачков, находящихся в водоеме

Известно, что количество пометов и длительность промежутков межд ними у Cladocera определяются, главным образом, пищей и температурой

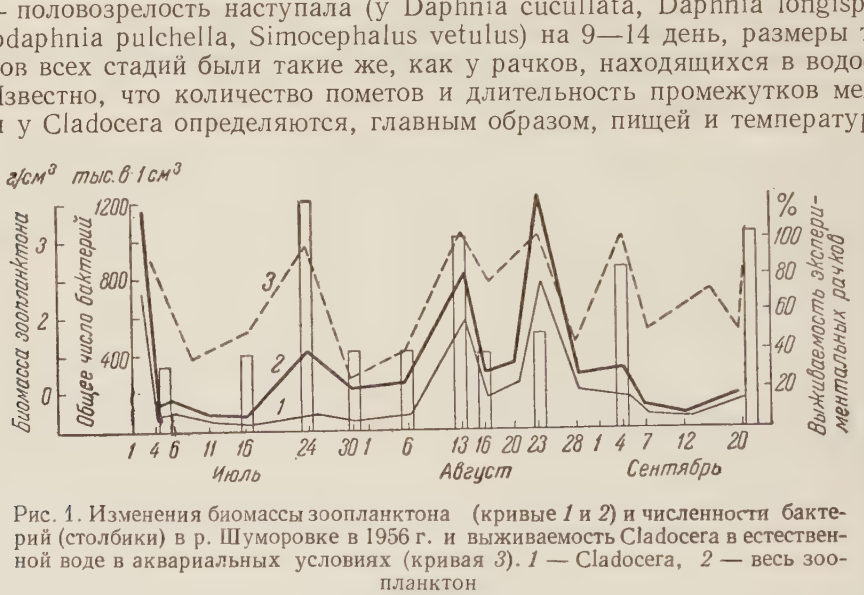


Рис. 1. Изменения биомассы зоопланктона (кривые *1* и *2*) и численности бактерий (столбики) в р. Шуморовке в 1956 г. и выживаемость Cladocera в естественной воде в аквариальных условиях (кривая *3*). *1* — Cladocera, *2* — весь зоопланктон

В наших опытах в июле рачки почти не размножались. В течение дней жизни у Simocephalus vetulus потомства не было (нормальный сро формирования каждого помета при 13—14°—4 дня). У Daphnia longispi на протяжении 14 дней имелся один помет, причем развилась только пол вина находящихся в выводковой камере яиц. Резорбирование части парт ногенетических продуктов наблюдалось неоднократно. В том, что оно м жет быть вызвано недостаточной обеспеченностью бактериальной пище мы убедились опытами с пересадкой дафний из культур, в которых они с держались при постоянном кормлении бактериями и дрожжами и имели в сокую плодовитость (до 16 яиц), в естественную воду, профильтрованну через предварительный мембранный фильтр. При постановке таких опыто в июле всегда имело место резорбирование части (до $^2/_3$) яиц. Это явлен не наблюдалось в августе и сентябре, когда, как правило, размножен рачков в аквариальных условиях происходило нормально (пометы след вали один за другим через 4—5 дней).

С данными, полученными для экспериментальных рачков, согласуют наблюдения по развитию зоопланктона в водоеме. Если сопоставить средн цифры по выживаемости всех экспериментальных рачков* (выраженн в процентах живых от общего числа за каждый день) с развитием бактери и зоопланктона в водоеме (рис. 1), то можно видеть, что изменения эт показателей происходили в одинаковых направлениях. Ухудшение выж

* Выживаемость рачков в экспериментальных условиях учитывалась путем ежедн ных наблюдений над их состоянием. Погибшие рачки заменялись живыми, пойманны в водоеме. В течение всего периода наблюдений была прослежена выживаемость око 1,5 тыс. животных, число которых колебалось от 5 до 54 экз/сутки (в среднем около 20)

ваемости в опытах обычно имело место тогда, когда в водоеме наблюдалось падение биомассы зоопланктона, которое следовало после прекращения бактериальных вспышек.

В 1956 г. в р. Шуморовке развитие зоопланктона (вследствие особенностей термических условий) отличалось от развития в нормальные годы. В то время как обычно июль является периодом максимального развития фито- и зоопланктона, в июле этого года водоросли были крайне немногочисленны (синезеленые были единичны, диатомовые в массовых количествах появились только в третьей декаде июля), а биомасса зоопланктона была минимальной для летнего периода. Низкая численность бактерий в июле 1956 г., очевидно, была связана именно со слабым развитием фитопланктона ([2]). Последовавшее затем «цветение» воды, связанное с размножением диатомовых водорослей*, сопровождалось значительными вспышками численности бактерий и возрастанием биомассы зоопланктона, наряду с чем, как уже указывалось, изменились биологические показатели экспериментальных животных.

Предполагая, что выживаемость рачков как в аквариальных, так и в естественных условиях в значительной степени зависит от того, что имеющиеся концентрации бактерий в неодинаковой степени удовлетворяют потребности разных видов, мы попытались выяснить, какие из них являются более активными фильтраторами. Для этого были поставлены опыты, состоящие в том, что рачки, отмытые водой из водоема, помещались в стерильные склянки с естественной водой, профильтрованной через мембранный фильтр, в каждой из которых (и в склянке без рачков — контроль) учитывалось общее число бактерий после четырехчасового пребывания животных. Опыты показали (табл. 1), что наиболее активным фильтратором, потреб-

Таблица 1

Изменение общего числа бактерий (в тыс.) в речной воде после четырехчасового пребывания в ней разных Cladocera

Дата, условия опыта	Вид	Средн. размер тела, мм	Число рачков	Объем воды	Общее число бактерий			Выведено бактерий	
					до опыта	в конце опыта	во всем объеме воды после опыта	всеми рачками за 4 часа	одним рачком за 1 час
5.VI 1956, 16,0°, продолжительность развития генерации бактерий — 45 час.	Контроль		—	50	1507	1602	80100		
	Simocepalus vetulus	1,4	10	50	1507	612	30600	49500	1237
	Daphnia longispina	1,3	10	50	1507	716	35800	44300	1108
	Daphnia cucullata	1,1	10	50	1507	979	48950	31150	779
	Bosmina coregoni	0,75	10	50	1507	1134	56700	23400	585
20 IX 1956, 10,0°, продолжительность развития генерации бактерий 13,2 часа	Контроль			80	1403	1731	138400		
	Sida crystallina (молодь)	1,4	6	80	1403	1244	99520	38960	1623
	Daphnia longispina	1,8	18	80	1403	1064	85120	50360	741,2

ляющим самое большое количество бактерий, является Sida crystallina, и меньше всех потребляют бактерий Daphnia cucullata и Bosmina.

Полученным результатам соответствуют данные по развитию этих видов в водоеме. D. cucullata и Bosmina в планктоне реки присутствуют постоянно, однако условия для их массового развития возникают только во вре-

* Мы исключаем возможность использования массовых диатомовых водорослей р. Шуморовки (Melosira и Asterionella) фильтраторами в качестве пищи из-за крупных размеров их колоний. Вследствие этого они не могут потребляться и после отмирания, так как разрушение их колоний происходит очень медленно (для выяснения этого мы провели специальные наблюдения) и осуществляется на дне водоема.

мя заметных бактериальных вспышек. Те количества бактерий, которые встречались в р. Шуморовке в течение почти всего июля (около 400 тыс. в 1 см^3, при продолжительности развития одной генерации более суток), не обеспечивали их массового размножения. В то же время нуждающиеся в большем количестве пищи Daphnia longispina и Sida crystallina в водоеме при таком содержании бактерий не встречались совершенно.

Более высокая численность бактерий (около 1 млн. в 1 см^3, при времени жизни одной генерации 6—7 час.), имевшаяся в р. Шуморовке в августе, обеспечивала массовое размножение Daphnia cucullata и Bosmina coregoni. При этом наблюдалось также нормальное развитие и размножение Daphnia longispina в экспериментальных условиях. В планктоне реки D. longispina в августе — сентябре не встречались, что однако, объясняется не недостатком пищи, а тем, что в июне произошла полная гибель этого вида*.

Как уже отмечалось, в августе Sida в аквариальных условиях жила не более 10—14 дней. В это же время она единично встречалась и в планктоне. Несомненно, что для массового размножения этого вида требуется большая плотность бактериальной пищи. Очень маленькая плодовитость самок, содержащихся в опыте (0—1 яйцо) и встречающихся в водоеме (1—2), при относительно длительном сроке индивидуального развития (около 14 дней) не могла обеспечить массового размножения Sida crystallina в естественных условиях.

Таким образом, вследствие колебаний в концентрации бактерий в водоеме происходит постоянная перегруппировка комплекса Cladocera, касающаяся не только его численности, но и видового состава.

Дальнейшие исследования в этом направлении представляют интерес как для познания закономерностей формирования фауны, так и для изучения свойств продуцирования самого водоема.

Институт биологии водохранилищ
Академии наук СССР

Поступило
27 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. В. Иванов, Микробиология, **24**, в. 1 (1955). [2] С. И. Кузнецов, Тр. пробл. и темат. совещ. (Зоол. инст. АН СССР), в. 2, 202 (1954). [3] Е. Ф. Мануйлова, ДАН, **90**, № 6 (1953). [4] Е. Ф. Мануйлова, Тр. биол. станции Борок, 2 (1955). [5] М. И. Новожилова, Микробиология, **24**, в. 6 (1955). [6] А. Г. Родина, Тр. Всесоюзн. гидробиол. общ., **2** (1950). [7] А. Г. Родина, Тр. конфер. по рыбоводству, 1957. [8] А. Г. Родина, Зоол. журн., **36**, в. 3 (1957).

* Daphnia longispina в больших количествах встречалась в р. Шуморовке в июне, когда общее число бактерий составляло 980—1200 тыс. в 1 см^3, при времени жизни одной генерации 5—6 час. 21 VI в прибрежье на дне мы обнаружили массу сероватых скоплений, состоящих из мертвых взрослых Daphnia cucullata и молоди и взрослых D. longispina. В последующие дни численность бактерий была очень низкой (27 VI 200 тыс. в 1 см^3), вследствие чего популяция не восстановилась.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ГИДРОБИОЛОГИЯ

В. М. НАДЁЖИН

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИИ НЕКОТОРЫХ БЕЛОМОРСКИХ СЕЛЬДЕЙ

[*(Представлено академиком Е. Н. Павловским 3 III 1958)*]

Целью настоящей работы является обобщение результатов исследований по выяснению влияния внешних, гидрологических факторов на сезонное распределение некоторых беломорских сельдей. Наблюдения проводились автором на Кандалакшской станции Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) с 1932 по 1940 гг. и на Беломорской биологической станции Карельского филиала АН СССР с 1951 по 1956 гг.

Как указывает А. Н. Световидов ([5]), «сельдевых следует считать по происхождению морскими и солоноводными, а по отношению к температуре тропическими и в меньшей степени умеренно тепловодными». К последним, приспособившимся к суровым условиям обитания, принадлежит беломорская сельдь — Clupea harengus pallasi natio maris albi Berg.

Большинство исследователей ([1–4,8]) считают, что беломорская сельдь принадлежит к разновидности тихоокеанской сельди, проникшей в Белое море и заселившей его в послеледниковый период. А. Н. Световидов ([5]) полагает, что более убедительным является мнение в противоположном расселении малопозвонковых сельдей, т. е. из Атлантического океана в Тихий, вдоль северных берегов Азии.

Анализ большого количества беломорской сельди мелкой расы из различных районов моря, не выявил у нее существенных морфологических отличий и поэтому общность ее происхождения не вызывает сомнений. Наличие же в таком небольшом водоеме, как Белое море, нескольких локальных форм сельдей свидетельствует о значительных различиях в условиях обитания для них в различных районах моря, имевших место в течение длительного периода и сохраняющихся до настоящего времени.

Сопоставление сезонных изменений гидрологического режима Белого моря с распределением сельди (по данным экспериментальных и промысловых ловов) позволяет сделать ряд заключений о том значении, которое имеют гидрологические условия в явлении концентрации беломорских сельдей в различных районах моря.

В Кандалакшском заливе, вследствие чрезвычайно медленной зимней вертикальной циркуляции, обусловленной значительными градиентами всех гидрологических элементов, особенно в верхних слоях воды, в течение всего периода охлаждения сохраняется относительно теплый промежуточный слой, расположенный между горизонтами 25 — 50 м от поверхности. Температура этого слоя даже в период минимума (апрель) бывает близка к 0°, в то время как температура выше- и нижележащих слоев достигает —1,4°, т. е. находится на грани с температурой замерзания при солености 27—28‰. В губах Кандалакшского залива, в соответствии с глубиной, наиболее теплым является нередко придонный слой.

Впервые, на основании исследований зимнего гидрологического режима Кандалакшского залива (выполненных совместно с Н. Н. Горским в 1933 г.), автором было высказано предположение, что только этот относительно теплый слой может быть благоприятен для обитания кандалакшской сельди в этот период (рис. 1).

В дальнейшем, для проверки правильности этого предположения автором, при участии В. Я. Персиянова, были выполнены комплексные (гидрологические и ихтиологические) работы, которые позволили не только об-

наружить сельдь в различных районах залива, но на основе гидрологических данных найти места ее значительных зимних концентраций в губах Кандалакшского залива — Колвице, Княжой, Порьей, Чупе и др. Одна из этих концентраций в связи с температурой воды показана на рис. 2.

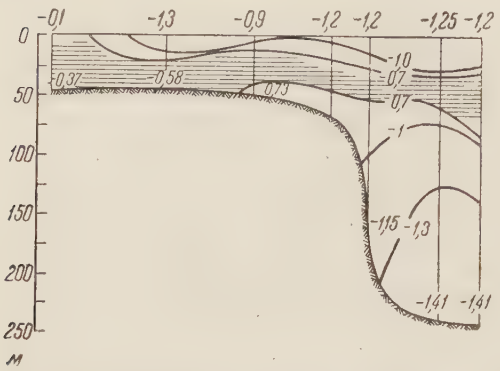


Рис. 1. Распределение сельди в Кандалакшском заливе Белого моря в связи с температурным режимом в период наибольшего охлаждения (апрель 1933 г.)

В Онежском заливе, вследствие небольших глубин, неровного рельефа дна и сильных течений, вся толща воды до 35—40 м под влиянием турбулентного перемешивания бывает во все сезоны года почти однородной по вертикали, а зимой, в связи с отсутствием льда, охлаждается до температуры — 1,5°. Поэтому единственным ареалом зимнего обитания мелкой онежской сельди являются предустьевые районы рек, где в связи с пресным стоком и наличием льда температура воды бывает на 1—1,2° выше, чем в открытых частях залива, и незначительно ниже 0°. Один из районов зимовки онежской сельди в связи с температурными условиями приводится на рис. 3.

Зимние концентрации онежских сельдей начинаются только тогда, когда температура воды в предустьевых районах становится выше температуры воды в открытых частях Онежского залива, т. е. в ноябре — декабре.

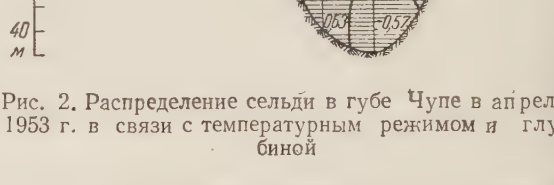


Рис. 2. Распределение сельди в губе Чупе в апреле 1953 г. в связи с температурным режимом и глубиной

В весенний период, с началом прогрева верхних слоев воды, особенно интенсивным в прибрежных районах в связи с материковым стоком, кандалакшская сельдь покидает относительно теплые зимой промежуточные и придонные слои воды, которые к этому времени становятся холоднее поверхностных прибрежных вод, и устремляется к берегам, где и происходит ее икрометание. Дружная, теплая весна бывает благоприятна для одновременного созревания половых продуктов у сельди: нерест бывает кратковременным и концентрации рыбы значительными. Затяжная, холодная весна не вызывает массовых нерестовых скоплений кандалакшской сельди, период нереста удлиняется. В Онежском заливе весенние концентрации сельди, являясь преднерестовыми, бывают кратковременными и совпадают с выносом льда из прибрежных районов моря. Онежская сельд в период температурного минимума (март) становится малоподвижной, не питается и поэтому почти не попадает в ставные орудия лова, что ошибочно принимается за ее отсутствие. С началом интенсивного весеннего стока сельдь приходит в движение и образует значительные концентрации, особенно в районе проталин, куда ее привлекает большая освещенность моря и, в связи с этим, бурное развитие фито- и зоопланктона. Однако, одновременно с выносом льда из прибрежных и особенно из предустьевых мелководных районов, здесь в связи с речным стоком начинается особенно резкое повышение температуры воды, достигающее 2—3° в декаду.

После длительной зимовки при отрицательной температуре столь ин-

нсивный прогрев является неблагоприятным для сельди, и она временно, ак бы вместе со льдом, отходит из этих районов, возвращаясь к берегам зависимости от интенсивности прогрева и состояния половых продуктов) середине — конце мая. Нерест мелкой онежской сельди, по сравнению нерестом мелкой кандалакшской, запаздывает на целый месяц. Это объяс-
ется тем, что под воздействием более ровых зимних условий питание онеж-кой сельди в отличие от кандалакшской рекращается, и все биологические про-ессы у онежской сельди идут замедлен-ым темпом.

Рис. 3. Распределение сельди в Сороковской губе в марте 1951 г. в связи с отепляющим влиянием р. Выг

В летний период как кандалакшская, к и онежская сельди обитают в верх-их, наиболее прогретых слоях воды до убины 10—15 м. Гидрологические ус-овия в Кандалакшском заливе в период рогрева не препятствуют горизонталь-ым миграциям сельди. В Онежском за-иве в период прогрева при почти пол-ой однородности гидрологических усло-ий по вертикали возникают очень зна-ительные горизонтальные градиенты всех гидрологических элементов, раничивающие свободное передвижение сельди на акватории залива. По-ому онежская сельдь после нереста менее подвижна, чем кандалакшская. актор питания в период прогрева для сельди, так же как и для других ыб, является основным, а поэтому гидрологические условия в этот сезон меньшей степени, чем когда-либо, определяют ее поведение. Находясь ычно летом в разреженном состоянии, кандалакшская и онежская сельди бразуют иногда значительные концентрации под влиянием сильных ветров и возбуждаеых ими дрейфовых течений. Эти скопления сельди имеют место обычно у подветренного берега, т. е. в зоне ветровой тени.

Гидрологические условия не всегда непосредственно вызывают концентрации беломорской сельди, а влияют на нее через посредство других факторов. Система постоянных течений в Белом море, а также круговые, в особенности антициклонические циркуляции водных масс ([6]), являются причиной непрерывного притока и накопления органического вещества в определенных районах моря. Эти районы, как указывает В. Л. Хмызникова([7]), являются особенно благоприятными для развития и скопления зоопланктона, что, в свою очередь, вызывает кормовые концентрации сельди. В осенний период кандалакшская сельдь, под влиянием охлаждения, опускается в более глубокие слои воды до 15—20 м, где температура, в связи с обратной термической стратификацией, бывает выше, чем в верхних горизонтах. Кроме того, вследствие более интенсивного охлаждения мелководных районов, сельдь отходит из губ в глубоководные части Кандалакшского залива, которые дольше сохраняют накопленное летом тепло. Онежская сельдь по тем же причинам временно, перед ледоставом, отходит осенью из прибрежных районов в более глубокие части залива и губ, откуда возвращается только в ноябре — начале декабря, когда предустьевые пространства, покрытые льдом, снова становятся под влиянием речного стока теплее открытых, незамерзающих частей Онежского залива.

Карельский филиал Академии наук СССР

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Б. Аверинцев, Тр. Научн. инст. по изуч. Севера, 2, в. 1 (1927). [2] С. Берг, Изв. Росс. Акад. наук (1918). [3] К. М. Дерюгин, Исследования морей СССР, в. 7—8 (1928). [4] А. И. Рабинерсон, Тр. Научн. инст. по изуч. Севера, в. 25 (1925). [5] А. Н. Световидов, Сельдевые, Фауна СССР, 2, 1952. [6] В. В. Тимонов, Тр. Гос. океанографич. инст., в. 1 (13) (1947). [7] В. Л. Хмызникова, там же. [8] F. Heincke, Naturgeschichte des Herings, 1898.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

МИКРОБИОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ, А. А. ДРОБКОВ
и О. Г. ШИРОКОВ

АККУМУЛЯЦИЯ ЕСТЕСТВЕННО-РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЧВЕННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ

В прежних исследованиях один из нас показал, что разные виды почвенных микробов по-разному реагируют на излучения радия.

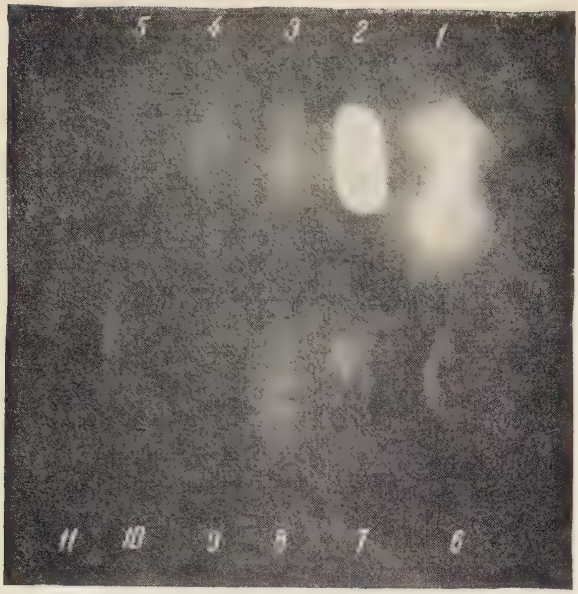
Одни виды весьма чувствительны к нему, другие реагируют слабо, а у третьих вовсе не наблюдается внешней реакции на воздействия малых доз радия (1).

В настоящем сообщении приводится экспериментальный материал о степени поглощения и накопления естественно-радиоактивных элементов (ЕРЭ) культурами микробов. В своих опытах мы пользовались солями радия (хлористого), урана и тория (азотнокислые). Эти соли прибавлялись в питательные агаризованные среды в ничтожно малых дозах, и на них выращивали разные виды почвенных бактерий. Дозировка ЕРЭ в средах примерно соответствовала концентрациям в почвах: радия 10^{-10}—10^{-9}, урана и тория 10^{-4}—10^{-5}%. Эти концентрации не улавливаются современными электронными счетчиками. Они совершенно безвредны для испытанных нами микроорганизмов.

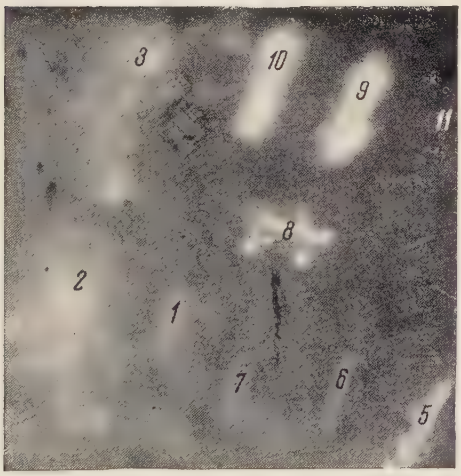
На приготовленные агаризованные среды с ЕРЭ в чашках Петри накладывались плотно кружки целофана, и по поверхности их рассевались радиальными штрихами разные виды бактерий, актиномицетов, проактиномицетов и микобактерий. Из бактерий применялись 3 штамма Azotobacter chroococcum, 2 штамма Az. vinelandii, 6 видов клубеньковых бактерий (Rh. meliloti, Rh. trifolii, Rh. leguminosarum, Rh. sojae, Rh. phaseoli Rh. lupini), 3 вида спороносных бактерий (Bac. mesentericus, Bac. subtilis и Bac. cereus), 3 вида Pseudomonas, 3 вида Bacterium, 3 вида Mycobacterium и 2 вида Micrococcus. Для каждой группы бактерий подбирались соответствующие оптимальные среды: штаммы азотобактера высевались на среде Эшби, клубеньковые бактерии на бобовом агаре, спороносные бактерии и микрококки на МПА, неспороносные бактерии и микобактерии на среде Чапека.

Для сопоставления полученных данных мы выращивали на одной и той же среде различных представителей этих микробов. Например, на среде Чапека хорошо растут азотобактер, клубеньковые бактерии, микобактерии, неспороносные бактерии, актиномицеты, микрококки, а также некоторые штаммы Bac. mesentericus и Bac. cereus. Этой средой мы чаще всего и пользовались. Когда посеянные культуры микробов хорошо разрастались (на 3—7 сутки), целофановые кружки снимались, фиксировались 96% спиртом в течение 15 мин. и затем подсушивались в сушильном шкафу при температуре 60—70°. Высушенные кружки целофана с выросшими на них колониями микробов помещались в кассеты с рентгеновской чувствительной пленкой X и XX для получения радиоавтофотограммы. Пленки экспонировались в течение 1—6 мес. и затем проявлялись специально приготовленным проявителем.

В результате такой работы мы получали достаточно четкие радиофотографии. В них отчетливо видно, что при одной и той же микробной массе, выросшей на целофановых кружках, засвечивание пленки колониями раз-



а



б

Рис. 1. Радиоавтофотограф бактерий, выросших на среде с малыми дозами радиоактивных веществ: *а* — радий $1 \cdot 10^{-10}$%, экспозиция 30 дней, *б* — уран $1 \cdot 10^{-4}$ %, экспозиция 2 мес. *1* — Az. vinelandii, *2* — Az. chroococcum, *3* — Az. chroococcum (на рис. *б* — штам песков Казахстана), *4* — Az. galophilum, *5* — Rh. meliloti, *6* — Rh. leguminosarum, *7* — Rh. trifolii, *8* — Bac. mesentericus, *9* — Ps. fluorescens, *10* — Mycob. cyaneum, *11* — Microc. sulfureus

ых видов микробов весьма различное (рис. 1 и 2). Культуры, которые по-лотили много радиоактивных веществ, сильней и быстрей засвечивали ленку. Наиболее активно поглощают эти вещества культуры азотобактера. ри этом на первом месте стоят Az. chroococcum и Az. vinelandii; Azotobac-er galophilum и один штамм Az. chroococcum (рис. 1,*2*), выделенный из есков лесной дачи Жаскус (Западный Казахстан), очень слабо аккуму-ирует ЕРЭ.

Клубеньковые бактерии слабее поглощают радий, уран и торий. Из них еньше всего поглощают культуры Rh. trifolii (рис. 1, 7), а наиболее силь-о— Rh. meliloti (*5*); у Rh. sojae и Rh. lupini мы не выявили ЕРЭ, пленка е засвечивалась в течение 6 мес. Много аккумулируют ЕРЭ отдельные ви-ы микобактерий и Pseudomonas (*9* и *10*), слабо Bac. mesentericus и Bac. ubtilis, почти не поглощают Bac. cereus и микрококки — Microc. sulphu-eus (*11*) и M. aureus (Staph. aureus). Из актиномицетов одни виды (Act. treptomycini) активно поглощают ЕРЭ, другие (Act. coelicolor) слабо или овсем не поглощают их.

Агаризованные среды, на которых выращивались культуры, будучи одсушены в тонкие пластинки, не давали засвечивания пленки в течение мес. экспозиции. Выросшие же на них активные поглотители бактерий асвечивали рентгеновскую пленку в течение 1—3 мес.

Следовательно, из субстратов, где радиоактивные вещества находятся ничтожно малых концентрациях, не уловимых даже сверхчувствительной ленкой и тончайшими современными приборами, микробы могут их акку-улировать и выявлять. Наиболее активные аккумуляторы, такие как зотобактер, некоторые виды клубеньковых бактерий и Pseudomonas, надо олагать, могут быть использованы как индикаторы текущего состояния уровня концентраций ЕРЭ в разных субстратах и в почвах. Для этого еобходимо иметь специальные разработанные методы.

В ы в о д ы. 1. Разработаны методы для выявления поглотительной пособности естественно радиоактивных элементов (ЕРЭ) — радия, урана тория — культурами почвенных микроорганизмов.

2. Установлено, что разные виды почвенной микрофлоры поглощают аккумулируют различные количества ЕРЭ. Из субстрата, где концент-ация ЕРЭ очень мала (радий 10^{-10}—10^{-9}, уран 10^{-5}—10^{-4}, торий 10^{-5}—10^{-4}), некоторые бактерии накапливают их в заметных количествах. Наи-олее активно поглощают ЕРЭ отдельные культуры азотобактера, затем екоторые виды клубеньковых бактерий и Pseudomonas, несколько слабее, но достаточно много накапливают этих веществ микобактерии.

3. Некоторые наиболее активные бактерии, надо полагать, могут ыть использованы как индикаторы состояния обогащенности ЕРЭ есте-ственных субстратов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Красильников, Микробиология, 7, в. 6 (1938).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Э. Г. ГРИНФЕЛЬД

ОБ АКТИВНОСТИ КАТАЛАЗЫ В ЦЕНТРИФУГИРОВАННЫХ СЕМЕНАХ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 III 1958)

Нами было показано, что в результате центрифугирования набухших семян различных растений повышается интенсивность ростовых процессов. При этом сухой вес растений в 8—12 -дневном возрасте увеличивается до 36% ([6]).

Наблюдавшееся при этом повышение интенсивности ростовых процессов объясняется, по-видимому, полярным перемещением содержимого клеток (элементов структуры, питательных веществ), происходящим при центрифугировании.

Повышение интенсивности роста растений под влиянием центрифугирования набухших семян сопровождается, по-видимому, активизацией биохимических процессов. Об интенсивности процессов жизнедеятельности организмов можно судить по активности каталазы. Деятельность этого фермента связана с системой физиологических и биохимических процессов, происходящих в организме.

В литературе имеются указания на связь между деятельностью каталазы и экологическими условиями обитания растений — температурой и др. ([1-3,5]).

По-видимому, и при центрифугировании семян активность каталазы может служить показателем реакции растительных организмов на полученное воздействие.

Активность каталазы в центрифугированных семенах определялась газометрическим методом ([4]). С этой целью набухшие семена различных растений подвергались центрифугированию при 2000 об/мин в течение 5, 15 и 30 мин. Определение активности каталазы производилось в семенах непосредственно после центрифугирования и после хранения центрифугированных семян во влажном песке в сравнении с контролем (нецентрифугированными семенами). Работа проводилась в 1956—1957 гг.

Данные, приведенные в табл. 1 и 1*а*, показывают, что активность каталазы в семенах, при ее определении непосредственно после центрифугирования, для всех испытанных растений и при всех экспозициях выше, чем в контроле. При этом степень повышения активности каталазы в результате центрифугирования семян зависит как от вида растения, так и от сортовых особенностей.

Так, общий уровень активности каталазы и степень повышения ее активности в результате центрифугирования более высокие у сорта ячменя озимого Гиагинский 362, чем у сорта Круглик 21. Такая же закономерность наблюдается у сорта озимой пшеницы Одесская 3 по сравнению с сортом Безостая 4.

Вместе с тем повышенная активность каталазы в центрифугированных семенах сохраняется при их хранении во влажном песке (табл. 2 и 3). При этом степень повышения активности каталазы центрифугированных семян в сравнении с контролем более высокая, чем при анализе непосредственно после центрифугирования (табл. 1 и 1*а*). Обычный же уровень активност

Таблица 1

Активность каталазы в семенах при анализе непосредственно после центрифугирования

Растение, сорт	Продолжительность центрифугирования, мин.	Количество выделившегося O_2 в мл					
		через 1 мин.	через 2 мин.	через 4 мин.	через 6 мин.	через 8 мин.	через 10 мин.
Пшеница озимая, Одесская 3	0*	5,7	7,5	9,4	11,0	12,7	14,0
	5	6,4	8,2	10,5	12,5	13,7	14,7
	15	6,6	8,7	10,6	12,6	14,1	15,4
	30	7,2	9,5	11,5	12,5	13,5	14,5
	Разница	0,7—1,5	0,7—2,0	1,1—2,1	1,5—1,6	0,8—1,4	0,5—1,4
Ячмень озимый, Круглик 21	0	5,0	7,4	11,2	13,0	14,7	15,6
	5	6,7	9,4	13,0	14,6	15,7	16,4
	15	5,7	8,5	11,7	14,0	15,3	16,0
	30	6,5	9,0	12,6	14,5	15,7	16,0
	Разница	0,7—1,7	1,1—2,0	0,5—1,8	1,0—1,6	0,6—1,0	0,4—0,8
Пшеница яровая твердая, Краснодарская 362	0	5,0	6,5	9,0	10,7	12,3	13,5
	5	5,3	7,3	9,9	12,0	13,3	14,5
	15	5,8	7,1	9,5	11,1	13,0	14,1
	30	5,1	6,7	9,0	11,3	13,0	14,1
	Разница	0,1—0,8	0,2—0,8	0,0—0,9	0,4—1,3	0,7—1,1	0,6—1,0

* Здесь и далее — это контроль.

Таблица 1*а*

Растение, сорт	Продолжительность центрифугирования, мин.	Количество выделившегося O_2 в мл				
		через 3 мин.	через 6 мин.	через 9 мин.	через 12 мин.	через 15 мин.
Ячмень озимый Гиагинский 362	0	6,0	7,4	8,2	8,8	9,3
	5	7,4	8,7	9,5	10,2	10,6
	15	8,7	9,8	10,7	11,1	11,3
	30	8,7	9,7	10,4	11,3	11,7
	Разница	1,4—2,7	1,3—2,4	1,3—2,5	1,4—2,5	1,3—2,4
Пшеница озимая Безостая 4	0	4,5	5,2	5,6	6,0	6,1
	5	4,9	5,4	5,9	6,2	6,4
	15	5,0	6,0	6,2	6,4	6,5
	30	5,0	6,0	6,1	6,0	6,5
	Разница	0,4—0,5	0,2—0,8	0,3—0,6	0,2—0,4	0,3—0,4

каталазы в семенах, хранившихся в песке, ниже, чем при анализе, проводившемся вслед за центрифугированием.

Изложенные выше исследования показывают, что повышение интенсивности ростовых процессов растений, происходящее в результате центрифугирования набухших семян, сопровождается повышением активности фермента каталазы. Это позволяет считать, что центрифугирование вызывает

Таблица 2

Активность каталазы в семенах ячменя озимого Круглик 21 после центрифугирования в течение 5 мин.

	Количество выделившегося O_2, мл				
	через 1 мин.	через 2 мин.	через 3 мин.	через 5 мин.	через 7 мин.
Контроль	5,0	7,4	9,4	12,3	14,0
Непосредственно после центрифугирования	6,7	9,4	11,3	14,5	15,1
Разница	1,7	2,0	1,9	2,2	1,1
Контроль	4,0	5,1	6,8	8,6	11,6
Через 4 часа после центрифугирования	6,5	9,2	11,5	15,0	17,1
Разница	2,5	4,1	4,7	6,4	5,5
Контроль	3,4	4,7	6,3	8,1	9,8
Через сутки после центрифугирования	5,8	8,0	9,5	11,6	13,5
Разница	2,4	3,3	3,2	3,5	3,7

Таблица 3

Активность каталазы в семенах при анализе через сутки после центрифугирования

Растение, сорт	Продолжительность центрифугирования, мин.	Количество выделившегося O_2 в мл					
		через 1 мин.	через 2 мин.	через 4 мин.	через 6 мин.	через 8 мин.	через 10 мин.
Ячмень озимый, Круглик 21	0	3,4	4,7	7,6	9,3	—	—
	5	5,8	8,0	10,8	12,7	—	—
	15	5,3	7,7	10,1	11,8	—	—
	30	5,5	7,2	10,0	12,0	—	—
	Разница	1,9—2,4	2,5—3,3	2,4—3,2	2,5—3,4	—	—
Пшеница яровая твердая, Краснодарская 362	0	4,2	5,4	7,1	8,5	9,5	10,2
	5	4,5	5,6	7,1	8,8	9,9	10,5
	15	4,6	5,8	7,4	8,9	9,9	20,5
	30	5,0	6,4	7,9	9,2	10,5	12,1
	Разница	0,3—0,8	0,2—1,0	0—0,8	0,3—0,7	0,4—1,0	0,3—1,9

повышение активности всех физиологических и биохимических процессов в семенах.

Вместе с тем наблюдавшееся неодинаковое повышение активности каталазы в центрифугированных семенах различных растений и сортов подтвердило ранее подмеченные различия в активизации ростовых процессов при центрифугировании семян разных растений ([6]).

Из этого следует, что центрифугирование семян, повышая интенсивность ростовых и других сопутствующих им физиологических и биохимических процессов, воспринимается различными растениями и сортами неодинаково, т. е. зависит от биологических особенностей самих растений.

Научно-исследовательский институт
сельского хозяйства
г. Краснодар

Поступило
22 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Бах, Собрание трудов по химии и биохимии, Изд. АН СССР, 1950. [2] А. В. Благовещенский, Биохимические основы эволюционного процесса у растений, М. — Л., 1950 [3] Е. А. Дороганевская, ДАН, **111**, № 5 (1956). [4] Н. Н. Иванов, Методы физиологии и биохимии, М.—Л., 1946. [5] О. А. Семихатова, Изв. АН ТаджССР, отд. естеств. наук, № 1 (1952). [6] Э. Г. Гринфельд, Докл. научной конференции 1956 года, Сталинград, 1956.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Д. И. САПОЖНИКОВ и Н. В. БАЖАНОВА

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ СВЕТОВОЙ РЕАКЦИИ В ИЗОЛИРОВАННЫХ ХЛОРОПЛАСТАХ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 I 1958)

В работе ([1]) было показано взаимное превращение лютеина и виолаксантина под действием света и темноты.

Как известно, в состав молекулы виолаксантина входят четыре атома кислорода, из которых два атома имеют эпоксидный характер. Было предположено, что переход виолаксантина в лютеин под воздействием света следует считать одной из реакций переноса кислорода в процессе фотосинтеза.

Мы считали интересным изучить возможность осуществления этих реакций на изолированных хлоропластах. Такой путь исследования позволяет глубже проникнуть в процессы, происходящие в пластидах неповрежденных листьев.

Объектом служили хлоропласты, изолированные из листьев конских бобов. Растения выращивались на грядках, причем посев производился через каждые две недели, что давало возможность иметь сходный по возрасту материал.

Для изолирования хлоропластов навеска листьев растиралась в 0,5 *М* растворе сахарозы. Полученная зеленая жидкая масса процеживалась через шелковую ткань.

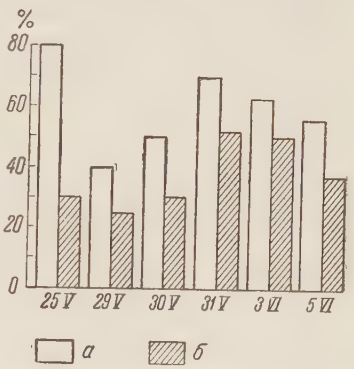


Рис. 1. Изменение разности содержания лютеина и виолаксантина* в хлоропластах, изолированных из листьев конских бобов, *а* — на свету, *b* — в темноте

В ориентировочном опыте была сделана попытка определить, как меняется соотношение между лютеином и виолаксантином под влиянием светового воздействия при использовании зеленого фильтрата без предварительного центрифугирования. Но эта попытка не увенчалась успехом: полученный фильтрат не реагировал на свет даже большой интенсивности (до 60000 лк).

В последующих опытах зеленый фильтрат подвергался двукратному центрифугированию. В первый раз оно проводилось в течение 3 мин. (при 1000 об/мин.) и во второй раз — в течение 9 мин. (при 2000 об/мин). Как показала микроскопическая проверка, полученный осадок содержал преимущественно целые хлоропласты. Осадок переводился в питательный раствор Кнопа, содержащий микроэлементы (1 мл раствора Кнопа содержал (в мг): Mo 0,003; Mn 0,01; Zn 0,005; B 0,003; Cu 0,002). Эту суспензию затем подвергали различным воздействиям, после чего производили анализ на

* Здесь и на рис. 3 и 4 «разность содержания» означает превышение процентного содержания лютеина над содержанием виолаксантина. За 100% во всех случаях принята сумма лютеина и виолаксантина.

содержание лютеина и виолаксантина с помощью хроматографии на бумаге ([2]).

В предварительных опытах была исследована реакция изолированных хлоропластов на свет. Хлоропласты в плоских капиллярах выставлялись на свет (интенсивностью в 60 000 лк).

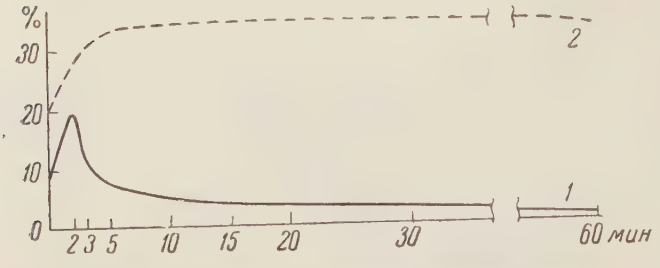


Рис. 2. Изменение разности содержания лютеина и виолаксантина у изолированных хлоропластов (*1*) и у неповрежденных листьев (*2*) в зависимости от продолжительности экспозиции на свету

Как видно из рис. 1, изолированные хлоропласты четко реагируют на свет уменьшением количества виолаксантина и увеличением количества лютеина, отчего разность содержания лютеина и виолаксантина возрастает. Различие в силе реакции на свет объясняется различием условий, при которых были взяты пробы (время дня, возраст листьев и т. д.).

Далее мы поставили перед собой задачу проследить, как изменяются количественные соотношения между лютеином и виолаксантином у изолированных хлоропластов в зависимости от различной продолжительности экспозиции на свету. Результаты этих опытов приведены на рис. 2, из которого видно, что максимум светового эффекта на изолированных хлоропластах достигается уже при 2-минутном воздействии, после чего происходит резкий спад; в неповрежденных же листьях световой эффект достигает максимума к 5—15 мин., после чего наступает состояние равновесия.

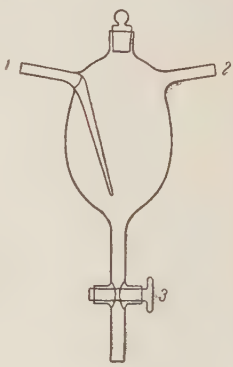


Рис. 3. Экспериментальный сосудик. *1* — подводящая трубка, *2* — отводящая трубка, *3* — кран

Разницу, обнаруженную между действием света на неповрежденные листья и изолированные хлоропласты, по-видимому, следует объяснить тем, что в неповрежденных листьях идут какие-то обратимые ферментативные процессы с участием цитоплазмы, регулирующей уровень относительного содержания лютеина и виолаксантина. У изолированных хлоропластов эти процессы осуществляются в одном направлении.

Как было показано работами нашей лаборатории, создание анаэробиоза не сказывалось на осуществлении прямой световой реакции превращения виолаксантина в лютеин. Обратная же темновая реакция задерживалась. Представлялось интересным сопоставить характер действия анаэробиоза на целые листья и на изолированные хлоропласты. Для создания анаэробиоза суспензия хлоропластов помещалась в специальный сосудик (рис. 3). Через сосудик пропускали ток водорода и периодически через краник брали на анализ определенный объем суспензии хлоропластов.

В I серии опытов изучалось изменение содержания лютеина и виолаксантина в зависимости от времени воздействия анаэробиоза в темноте.

Результаты этих опытов приведены на рис. 4 *А*. Как видно из этого рисунка, с увеличением времени пребывания в анаэробиозе изолированных хлоропластов превышение содержания лютеина над виолаксантином растет. Между тем, как было показано в работе ([3]), при пребывании листьев в условиях анаэробиоза в темноте это соотношение остается постоянным.

II серия опытов была поставлена с изолированными хлоропластами в темноте в условиях анаэробиоза (в течение 14 час.) с последующим освеще-

нием различной длительности (рис. 4 *Б*). Хлоропласты освещались в сосу-ике, из которого после очередной экспозиции бралась порция для анализа. Одновременно анализировалась порция из затемненного сосудика, служив-шая контролем к экспонированной.

Как видно из рис. 4 *Б*, изолированные хлоропласты, подвергнутые 14-ча-овому анаэробиозу, не реагируют на свет, в то время как наблюдения над неповрежденными листьями показали, что при действии света происходило довольно четкое уменьшение содер-жания виолаксантина и увеличение лютеина.

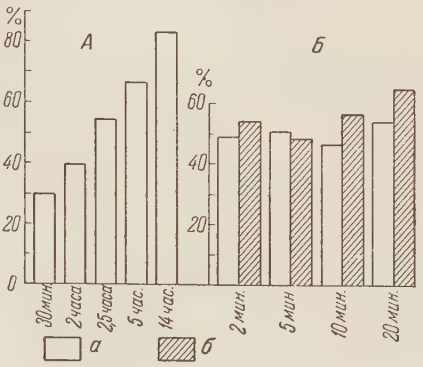


Рис. 4. Изменение разности содержания лютеина и виолаксантина в условиях анаэробиоза в темноте (*А*) и при воздействии света различной продолжительности после 14-часового выдерживания в темноте (*Б*), *а* — опыт, *b* — темновой контроль

Таким образом, изучение измене-ний в соотношении лютеина и виолак-сантина в изолированных хлоропласт-ах показало:

1. Изолированные хлоропласты в анаэробных условиях реагируют на свет увеличением процентного содержания лютеина и снижением содержания виолаксантина.

2. Максимум этих изменений при-ходится на 2 мин., после чего наступа-ет снижение.

3. Выдерживание изолированных хлоропластов в темноте в условиях анаэробиоза приводит к увеличению разности между процентным содержа-нием лютеина и виолаксантина.

4. Анаэробиоз в изолированных хлоропластах тормозит световую реак-цию.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
25 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. И. Сапожников, Т. А. Красовская, А. Н. Маевская, ДАН, **113**, № 2, 465 (1955). [2] Д. И. Сапожников, И. А. Бронштейн-Попова, Т. А. Красовская, Физиол. раст., **3**, в. 5, 487 (1956 .

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. М. ТОРЧИНСКАЯ

ВЛИЯНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОБМЕН АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ У ПРОРОСТКОВ ЛЮПИНА И ПОДВЯДАЮЩИХ ЛИСТЬЕВ МАХОРКИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 IV 1958)

При применении гербицидов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и др. в чувствительных к данным гербицидам растениях происходит расстройство обмена веществ, приводящее в результате к гибели растений. Особый интерес представляет изучение нарушений азотистого обмена, в частности белкового.

Под влиянием 2,4-Д снижается поступление азота в растение ([1]). В листьях растений происходит гидролиз белка ([3,5]). Продукты гидролиза оттекают в стебли и корни, где временно возрастает содержание азота ([1,5,9–11]).

Как известно, при прорастании семян и завядании листьев наблюдается синтез амидов ([7]). Представлялось важным исследовать сохранение способности растений к синтезу амидов при применении таких токсических соединений, как 2,4-Д.

В литературе мы нашли только указание на повышение содержания амидов в обработанных 2,4-Д растениях фасоли ([5]) и данные о снижении количества аспарагиновой и глютаминовой кислот под влиянием 2,4-Д ([6]) Уменьшение содержания аспарагиновой и глютаминовой кислот в растениях, обработанных 2,4-Д, по предположению авторов, происходит в результате увеличения скорости окисления этих аминокислот.

Нами были проведены опыты с проростками синего люпина и листьями махорки. Указанные объекты в определенных условиях (проростки люпина в темноте, а листья махорки при завядании) накапливают значительные количества амидов ([7,8]). Семена люпина проращивались в темноте в промытых и простерилизованных опилках. Четырехдневные проростки подвергались инфильтрации растворами различной концентрации натриевой соли 2,4-Д и водой. Часть проростков не инфильтрировалась. Исходными считались четырехдневные проростки, которые анализировались в день инфильтрации опытных. После инфильтрации проростки люпина помещались в прежние условия, через 5—6 дней проводились анализы проростков.

Обработанные 2,4-Д проростки люпина в день взятия проб сильно отличались по внешнему виду от контрольных и инфильтрированных водой. Корни обработанных проростков, отставая в росте в длину, сильно утолщались в верхней части; на кончиках корней при воздействии 0,05% 2,4-Д появлялись четкообразные наросты, при концентрации 0,1 и 0,2% 2,4-Д наблюдалось побурение кончиков корней и потеря ими тургора. Развертывание семядолей и развитие первых настоящих листьев у обработанных проростков почти прекратились. Для анализов использовались 50—60 свежих проростков. Для амидного, аминного и аммиачного азота готовилась вытяжка из свежих проростков. Чтобы парализовать гидролитическое действие ферментов при растирании, добавлялся этиловый спирт.

В опытах с листьями махорки был применен метод половинок. В каждом варианте участвовали 70—100 листьев, которые разрезались по главной жилке на 2 половинки, главная жилка отбрасывалась. Часть половинок фиксировалась водяным паром сразу, а другая часть подвергалась инфильтрации (водой или раствором 2,4-Д) и подвяданию. В III вариант

Таблица 1

Влияние 2,4-Д на превращение азотистых веществ в проростках люпина

Вариант обработки проростков	Сухой вес растений в г	Влажность в % от сыр. веса	Общий азот в % от сух. веса	Белковый азот в % от сух. веса	Разница между общим и белковым азотом в % от сух. веса	Белковый азот в % от общего	Амидный азот			Аминный азот			Аммиачный азот			
							в % сух. веса	в % от растворимого	прибавка в % от исходн.	в % от сух. веса	в % от растворимого	прибавка в % от исходн.	в % от сух. веса	в % от растворимого	прибавка в % от исходн.	зола в % от сух. веса
Исходные проростки	3,65	50,6	6,30	4,66	1,64	73,0	0,65	39,6	—	0,62	37,7	—	0,026	1,58	—	3,6
Контроль	2,86	58,0	6,80	3,82	2,98	56,1	1,40	47,0	115	1,40	48,8	125,8	0,032	1,07	23,7	4,3
Инфильтрация H_2O	2,96	59,1	6,90	3,95	2,95	57,3	1,35	45,7	107,6	1,41	47,1	127,4	0,035	1,18	34,6	4,2
» 0,05% 2,4-Д	2,57	53,5	7,64	5,20	2,44	68,0	0,97	40,5	49,2	1,21	49,5	95,1	0,100	4,09	284,6	5,0
» 0,1% 2,4-Д	2,54	53,0	7,77	5,36	2,41	69,0	0,90	37,3	38,4	1,13	46,8	82,2	0,110	4,56	323,0	5,20
» 0,2% 2,4-Д	2,34	51,0	7,85	5,40	2,45	68,6	0,82	33,4	26,1	1,12	45,6	80,6	0,115	4,69	342,3	5,25

Таблица 2

Влияние 2,4-Д на превращение азотистых веществ при подвядании листьев махорки

Вариант обработки листовых половинок	Общий азот в % от сух. веса	Белковый азот в % от сух. веса	Растворимый азот в % от сух. веса	Белков. азот в % от общего	Амидный азот			Аминный азот			Аммиачный азот		
					в % от сух. веса	в % от раствор. азота	прибавка, в % от сух. веса	в % от сух. веса	в % от раствор. азота	прибавка, в % от сух. веса	в % от сух. веса	в % от раствор. азота	прибавка, в % от сух. веса
I. Фиксация сразу	3,10	2,56	0,54	82,4	0,057	10,5	100	0,22	40,7	100	0,06	11,1	100
Инфильтрация H_2O и подвядание	3,45	2,50	0,95	72,6	0,22	23,1	385	0,495	52,1	225	,08	8,40	133
II. Фиксация сразу	3,37	2,72	0,65	84,2	0,08	12,0	100	0,205	31,5	100	0,05	7,69	100
Инфильтрация 2,4-Д и подвядание	3,20	2,62	0,58	82,8	0,123	22,3	185	0,300	56,0	177	0,09	15,4	235
III. Инфильтрация H_2O и подвядание	3,40	2,50	0,90	72,15	0,244	27,1		0,454	50,4		(,062	6,88	
Инфильтрация 2,4-Д и подвядание	3,30	2,72	0,58	82,41	0,124	21,3		0,312	53,8		0,082	14,1	

(см. табл. 2) часть половинок листьев инфильтрировалась водой, а другая часть — раствором 2,4-Д, после чего половинки подвергались подвяданию. Фиксированные сразу половинки считались исходными. Подвядание продолжалось до полного высушивания листьев (около 7—8 дней).

В проростках люпина и листьев махорки определялись общий азот по Кьельдалю, белковый азот по Мору, амидный и аммиачный азот методом, описанным у Шмука ([7]); аминный азот определялся методом Фолина, описанным у Балаховского ([2]). Как показывает табл. 1, сухой вес проростков люпина под влиянием инфильтрации 2,4-Д уменьшается; об этом свидетельствует и увеличение процентного содержания золы. Вторая графа табл. 1 свидетельствует о подавлении 2,4-Д поступления воды в проростки, что связано, очевидно, с отмиранием корневых волосков, которое, по нашим наблюдениям, произошло через несколько часов после инфильтрации. Под влиянием 2,4-Д увеличивается содержание общего азота и задерживается гидролиз белка, изменяется соотношение азота амидов, аминокислот и аммиака в растворимом азоте.

В отличие от опытов со взрослыми растениями, где 2,4-Д применяется путем опрыскивания, инфильтрация проростков 2,4-Д приводила к задержке гидролиза белка у проростков люпина.

У проростков, не подвергавшихся инфильтрации, содержание амидного азота за пять дней увеличилось на 210%, а у проростков, инфильтрированных водой,— на 207%. Инфильтрация проростков растворами 2,4-Д угнетала синтез амидов. Угнетение синтеза амидов было тем сильнее, чем больше была концентрация гербицида. Противоположные изменения наблюдались в отношении аммиачного азота: гербицид усиливал накопление аммиака. Содержание аминного азота увеличивалось во всех вариантах опыта.

Таким образом, 2,4-Д задерживает гидролиз белка при прорастании и угнетает синтез амидов, благодаря чему накапливаются значительные количества аммиака.

При завядании листьев (табл. 2) инфильтрация 2,4-Д подавляет гидролиз белковых веществ и тормозит синтез амидов. Если при инфильтрации листьев махорки водой количество амидов при завядании увеличивается почти в 4 раза, то при инфильтрации раствором 2,4-Д — менее чем в 2 раза.

Накопление аминного азота подавлено в меньшей степени, количество же аммиака увеличивается под влиянием 2,4-Д. Если у инфильтрированных водой листьев количество аммиака увеличивается в 1,33 раза по сравнению с исходными, то у инфильтрированных раствором 2,4-Д — более чем в 2 раза. Если сравнить данные III варианта (табл. 2), то ясно видно, что соотношение составных частей растворимого азота меняется так же, как и в случае с проростками люпина, а именно: количество амидного азота уменьшается, а амминного и особенно аммиачного — увеличивается.

Таким образом, 2,4-Д при инфильтрации в ткани растений задерживает гидролиз белков при прорастании и завядании. Аминокислоты, образуемые при этом, дезаминируются, а освобожденный при этом аммиак не используется в синтезе амидов, а накапливается в тканях растения.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
8 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Альгрэн, Г. Клингмэн, Д. Вольф, Борьба с сорными растениями, ИЛ, 1953. [2] С. Д. Балаховский, И. С. Балаховский, Методы химического анализа крови, М., 1953. [3] Н. И. Гунар, Е. Е. Крастина, К. А. Брюшкова, ДАН, **84**, № 1 (1952). [4] Н. И. Гунар, М. Я. Березовский, Химические средства борьбы с сорняками, М., 1952. [5] Ю. В. Ракитин, В. А. Земская, Физиол. раст., 5, в. 2, 97 (1958). [6] T. I. Acers, S. C. Fang, Plant. Physiol., **31**, 1,34 (1956). [7] А. А. Шмук, Химия табака и махорки, М., 1948. [8] Д. Н. Прянишников, Азот в жизни растений и в земледелии СССР, Изд. АН СССР, 1945. [9] D. J. Wort, Am. J. Bot., **36**, № 9 (1949). [10] F. G. Smith, C. L. Hamner, R. F. Carlson, Plant Physiol., **22**, № 2 (1947). [11] S. K. Freiberg, H. E. Clark, Plant Physiol., **30**, № 1, 39 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. В. КОНСТАНТИНОВ

АПОСПОРИЯ У ЯБЛОНИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 III 1958)

Апоспория является одним из типов апомиксиса и встречается в растительном мире довольно редко. В работах Винклера (9), Поддубной-Арнольди (3), Густафсона (8) и Магешвари (2) наряду с описанием всех типов апомиксиса разбирается происхождение и развитие апоспории. Под апоспорией понимается развитие зародышевого мешка не из споры, а непосредственно из клеток археспория, клеток нуцеллуса или интегументов. Явление апоспории отмечено у 18 видов покрытосеменных растений, большая часть которых относится к семейству сложноцветных. Характерным для апоспории является отсутствие редукции числа хромосом, что существенно отличает ядра апоспорических зародышевых мешков от ядер нормального гаметофита. По своему происхождению апоспория разделяется большинством исследователей на три группы. Первая группа включает апоспорические зародышевые мешки, происходящие из археспориальных клеток (генеративная апоспория); ко второй группе относятся апоспорические образования, возникающие из клеток нуцеллуса или интегументов (соматическая апоспория). Все случаи, в которых трудно определить происхождение апоспории, объединяются в особые случаи апоспории. Некоторые исследователи, например Магешвари, указывают на искусственность такого деления.

У яблони соматическая апоспория была отмечена Дерменом (5), который наблюдал возникновение апоспорических зародышевых мешков из клеток интегументов. В остальных работах по эмбриологии яблони авторы не останавливались на описании апоспорических образований.

В 1956 г. нами начато изучение биологии цветения и оплодотворения некоторых сортов яблони в условиях Ленинградской обл. Эмбриологическая часть исследования проводится на девяти сортах яблони. Летние сорта: Налив белый, Китайка золотая, Грушовка московская, Аркад летний желтый, Мельба; осенние сорта: Осеннее полосатое, Боровинка; зимние сорта: Славянка и Антоновка обыкновенная. Для изучения развития женского гаметофита проводились фиксации бутонов, цветков и завязей. Материал фиксировался по Наващину, Рандольфу и Модилевскому. Дальнейшая обработка материала проводилась общепринятыми методами. Препараты окрашивались железным гематоксилином.

При просмотре 7000 семяпочек в различные периоды их развития у 58% из них отмечено наличие апоспорических образований. Они всегда расположены в халазальной части и могут возникать на протяжении всей жизни семяпочки.

Чаще всего наблюдается генеративная апоспория, т. е. развитие зародышевых мешков непосредственно из клеток археспория. После образования нормального зародышевого мешка можно часто наблюдать у его халазальной части археспориальные клетки, которые остаются жизнедеятельными почти до наступления полной дегенерации тканей семяпочки (рис. 1). Наличие в семяпочках яблони многоклеточного археспория и его способность долгое время сохранять свою жизнедеятельность являются ос-

новными причинами апоспории. При одновременном делении нескольки археспориальных клеток в халазальной части семяпочки возникает апо спорический комплекс (рис. 2).

Некоторые исследователи, например Устинова ([4]), считают, что апосп рические образования формируются в результате амитотических делени

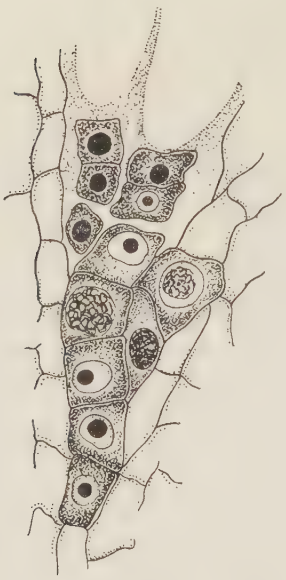


Рис. 1. Клетки археспория у халазальной части зародышевого мешка

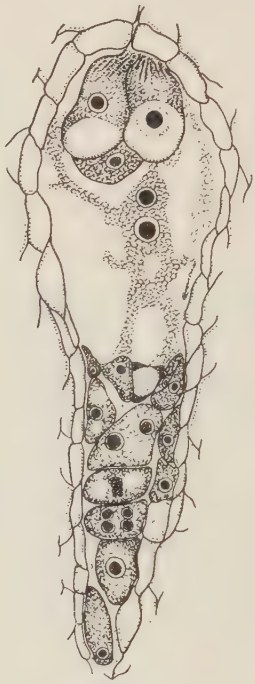


Рис. 2. Комплекс апоспорических образований у халазы зародышевого мешка

На нашем материале не наблюдается явных случаев амитоза. Делени археспориальных клеток всегда происходит митотическим путем.

Только в нескольких случаях апоспорию можно было отнести к со матической. Известно, что генеративную и соматическую апоспорию раз личить довольно трудно. Клетки, дающие начало соматической апоспории возникают в глубоких слоях халазы и являются одиночными. Предва рительно эти клетки изменяются морфологически: увеличиваются в разме рах, их плазма вакуолизируется, а ядра интенсивно окрашиваются. Таки изменения были отмечены всеми исследователями. На наш взгляд, Горчин ский ([7]) был совершенно прав, указывая, что в нуцеллусе семяпочек яблс ни из соматических клеток могут возникать новые клетки археспория. Пра вда, новообразование археспориальных клеток Горчинский отмечал тольк при гибели первичного археспория. По нашим наблюдениям, возникнове ние подобных клеток возможно и при наличии хорошо развитого зародь шевого мешка. Таким образом, нуцеллус семяпочек яблони, вероятно, вс гда способен образовывать археспориальные клетки. Это предположени подтверждается тем, что при исследовании семяпочек изучаемых сорто яблони жизнедеятельный археспорий наблюдается почти до полной дегене рации нуцеллуса. Апоспорические зародышевые мешки во всех случая возникают из клеток археспория, что подтверждает искусственность при нятого деления апоспории. Нужно отметить, что поздно возникающие ар хеспориальные клетки способны также образовывать диады и тетрады м гаспор.

В 1957 г. у изучаемых сортов яблони отмечено значительно большее число апоспорических образований (у 70% семяпочек), чем в 1956 г. (37%). Резкие колебания можно объяснить различием температурных условий. Если весной 1956 г. в период развития семяпочек и женского гаметофита температура воздуха не опускалась ниже 0°, то в 1957 г. она долгое время была менее 8°, а ночью часто достигала 0° и ниже.

В результате длительного похолодания весной 1957 г. цветение было растянутым, а самое главное — задержались опыление и оплодотворение. Влияние погодных условий на развитие апоспории у подсолнечника отмечалось Устиновой ([4]).

Как в 1956 г. так и в 1957 г. апоспория значительно чаще встречается у группы ранних сортов. Это можно объяснить тем, что под Ленинградом период развития семяпочек и женского гаметофита у ранних сортов почти всегда совпадает со временем неустойчивых температур, что и вызывает почти ежегодную задержку оплодотворения. У поздних сортов задержка оплодотворения бывает реже. По данным большинства эмбриологических исследований яблони ([1,6,7,10,11]), проведенных в средних и южных широтах, апоспория отмечалась не более чем у 15% семяпочек. Не исключена возможность, что встреченное нами большое количество апоспорических образований связано со спецификой весенних условий под Ленинградом.

Рис. 3. Восьмиядерный апоспорический зародышевый мешок у халазальной части основного зародышевого мешка

Апоспорические зародышевые мешки обычно возникают после развития нормального зародышевого мешка, и значительно реже они развиваются одновременно с ним.

Апоспорические зародышевые мешки очень редко бывают восьмиядерными. Чаще всего их развитие прекращается после образования четырех ядер, но наблюдается несколько случаев развития и восьмиядерных апоспорических зародышевых мешков (рис. 3). Морфологическая специализация ядер полных (восьмиядерных) апоспорических зародышевых мешков происходила в единичных случаях. В этих случаях в апоспорических зародышевых мешках возможно развитие зародыша, однако наблюдать это явление нам не удалось.

Образование в халазальной части семяпочек апоспорических зародышевых мешков, и в различном числе, не может не сказаться на состоянии нормального зародышевого мешка или на его развитии. Это влияние, несомненно, зависит от интенсивности развития апоспории. Очень часто ряд археспориальных клеток начинают деление одновременно и образуют мощный апоспорический комплекс. При наличии такого комплекса или же хорошо развитого апоспорического зародышевого мешка отмечены аномалии в положении полярных ядер основного зародышевого мешка. Прежде всего, при хорошо выраженной апоспории, как правило, не происходит слияния полярных ядер в центральное ядро. Апоспория может нарушить полярность зародышевого мешка, вызывая отхождение полярных ядер к халазе. Часто наблюдается и разобщение полярных ядер, т. е. одно ядро остается у яйцевого аппарата, а другое отходит к халазе. Аномальное положение полярных ядер приводит к различным нарушениям при оплодотво-

рении, что влечет за собой нарушения и в развитии эндосперма. Так, от мечены случаи одинарного оплодотворения, когда происходит оплодотво рение яйцеклетки, а оплодотворение полярных ядер отсутствует из-за их удаленности от яйцевого аппарата. Наблюдается также развитие диплоид ного эндосперма после слияния спермия с одним полярным ядром; второе полярное ядро, отощедшее к халазе, дегенерирует.

Нарушения в развитии эндосперма приводят к гибели зиготы или пред зародыша. Наиболее часто эти отклонения встречаются у ранних сортов.

После акта оплодотворения апоспорические образования прекращают свое развитие и быстро дегенерируют. При отсутствии оплодотворения и де генерации нормального зародышевого мешка наблюдается интенсивное развитие апоспорических зародышевых мешков. Наиболее развитые апо спорические зародыщевые мешки обнаружены на шестой-седьмой ден после начала цветения. Так, в 1957 г., когда температурные условия зна чительно замедлили процесс оплодотворения, количество апоспорических образований резко увеличилось.

Поскольку апоспорические зародыщевые мешки получают наибольшее развитие при отсутствии оплодотворения и старении основного зародыще вого мешка, то можно предположить, что апоспория выполняет функцию замещения стареющего женского гаметофита, хотя возможность такого замещения (по нашим наблюдениям) остается только в потенции.

Изучение сложного явления апоспории у культурной яблони и его свя зи с процессом оплодотворения необходимо для познания биологии этой важнейшей плодовой культуры.

Всесоюзный институт
растениеводства

Поступило
22 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. В. Великанова, Сборн. Селекция плодово-ягодных растений, 1937. стр. 151 [2] П. Магешвари, Эмбриология покрытосеменных, ИЛ, 1954. [3] В. А. Поддубная Арнольди, Бот. журн., **25**, № 1,75 (1940). [4] Е. И. Устинова, ДАН, **100**, № 6 1163 (1955). [5] H. Dermen, J. Arnold Arboretum, **17**,2,90 (1936). [6] E. Elssmann R. Veh, Gartenbauwiss., **6**, H. 1,1 (1931). [7] T. Gorcynski, Acta Soc. Bot. Poloniae, **11** 87 (1934). [8] A. Gustafsson, Lunds Univ. Arsskr., N. F., Avd. 11, **43**, (12) (1947) [9] H. Winkler, Progr. Rei. Bot. (1908). [10] G. Schneider, Am. J. Bot., **40**, № 3 196 (1953). [11] P. Steinegger, Ber. Schweiz. Bot. Ges., **42**, 285 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ЗООЛОГИЯ

А. С. КОНСТАНТИНОВ

О ТИПЕ РОСТА ЛИЧИНОК ХИРОНОМИД

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 5 III 1958)

До настоящего времени какие-либо литературные данные о характере индивидуального роста хирономид (Diptera, Insecta) отсутствуют, хотя имеется немало наблюдений над темпом роста личиночных популяций в естественных ([1,2]) и искусственных ([3,4]) условиях.

Тип индивидуального роста животных в наибольшей степени характеризуется скоростью процесса, которая может быть выражена различными способами. Как показал Шмальгаузен ([5,6]), скорость роста наиболее точно характеризуется приращением единицы величины в единицу времени, вычисленным путем учета непрерывных приращений в бесконечно малые промежутки времени. Получаемая величина обозначается Шмальгаузеном как удельная скорость роста.

Анализ возрастных изменений удельной скорости роста дает наибольшие возможности для выяснения закономерностей роста. Так, например, «чистый» экспоненциальный рост характеризуется постоянством его удельной скорости, параболический — ее падением, выражающимся уравнением равносторонней гиперболы ([6]).

В наших исследованиях удельная скорость роста личинок хирономид находилась по предложенной Шмальгаузеном ([6]) формуле:

$$C_v = \frac{\lg V_2 - \lg V_1}{(t_2 - t_1)\lg e},$$

где V_1 — вес животных в возрасте t_1, V_2 — в возрасте t_2. Дифференцируя уравнение параболического роста

$$V = mt^k \qquad (1)$$

производная функция $x^n = nx^{n-1}$), получаем:

$$\frac{dV}{dt} = kmt^{k-1}. \qquad (2)$$

Так как

$$C_v = \frac{dV}{dt \cdot V},$$

то

$$C_v = \frac{kmt^{k-1}}{V}.$$

Подставляя в уравнение (2) значение V из уравнения (1), имеем:

$$C_v = \frac{kmt^{k-1}}{mt^k} = \frac{k}{t},$$

откуда

$$C_v(t) = k. \qquad (3)$$

Последнее уравнение (3), полученное Шмальгаузеном ([6]), показывает, что при параболическом росте произведение удельной скорости роста животных на их возраст есть величина постоянная (константа роста).

В наших исследованиях учет роста личинок (Chironomus annularius, Ch. dorsalis, Ch. plumosus, Glyptotendipes pallens, Endochironomus tendens и Cricotopus silvestris) производился в каждом отдельном случае на одном экземпляре животного, содержавшемся (с момента оставления яйцекладки до окукливания) в воде с высоким содержанием кислорода (3—4 мг/л) и с

оптимальным термическим режимом (термостат) и обильно кормимом дрожжами. Периодически личинки промерялись под бинокуляром без извлечения животных из норок и без какого-либо нарушения хода их жизни. Вес личинок рассчитывался как функция их линейных размеров ([7]). Для нахождения константы роста удельная скорость множилась на время, среднее для интервала, в котором она вычислялась ([6]). Полученные нами данные сведены в табл. 1. Они показывают, что удельная скорость роста всех исследованных личинок с возрастом снижается, причем ее падение идет по кривой, близкой к равносторонней гиперболе. Подобное изменение скорости роста характерно для параболического роста ([6]). О том, что такой рост свойствен личинкам хирономид, свидетельствует и сравнительно высокая стабильность константы роста у всех исследованных форм (табл. 1). Как правило, она приближается к 3, хотя иногда падает до 2,18 и поднимается до 3,92. Эти колебания для животных одного вида выражены не столь значительно и, по-видимому, обусловлены не изменением характера роста личинок на разных стадиях развития, а погрешностями метода (личинки измерялись с точностью до 0,1—0,2 мм). Если бы колебания константы определялись возрастом, то имели бы какую-то направленность, чего в действительности не наблюдается (табл. 1).

Что касается различий вычисленных значений константы роста у разных форм, то трудно решить, в какой мере они обязаны видовым особенностям животных. Рост личинок находится под воздействием многих факторов, которые не могли быть идентично воссозданными в случае выращивания разных личинок.

Наше заключение о параболическом типе роста у хирономид находится в известном противоречии с имеющимися литературными данными, в том числе и с собственными ([7]). Наблюдения над изменением среднего веса особей в растущей популяции одновозрастных личинок ([1, 3]) говорят о росте хирономид, выражающемся S-образной кривой. Сходную картину роста наблюдал Алпатов ([8]) у плодовой мушки Drosophila melanogaster.

Объяснение отмеченного нами противоречия кроется в том, что изменения индивидуального и среднего веса животных в одновозрастной популяции принципиально различны, и только первые характеризуют закономерности роста особей. Что касается изменения среднего веса, то часто оно несет на себе отпечаток как закономерностей роста индивидуумов, так и особенностей динамики возрастного состава популяции.

До известного момента все животные в популяции растут, и их средний вес увеличивается параболически (нижняя половина S-образной кривой). Когда наиболее быстро развивающиеся личинки начинают окукливаться, прекращая питание и рост, увеличение среднего веса особей в популяции замедляется и постепенно затухает совсем по мере вступления все большего числа особей в фазу окукливания. С появлением в популяции куколок средний вес личинок может даже снижаться, так как из учета выпадают наиболее крупные особи, перешедшие в другую фазу развития. Следовательно, до появления первых окукливающихся личинок накопление пластического вещества происходит во всех особях популяции, в дальнейшем — только в части их, благодаря чему суммарный прирост биомассы популяции замедляется и создается ложное впечатление о затухании роста отдельных особей. Поскольку длительность развития отдельных личинок в одной популяции может различаться в 2—3 раза ([7, 9]), влияние этого фактора на характер роста «средней» особи чрезвычайно велико. То, что справедливо в отношении всего личиночного роста, верно и для его отдельных стадий. Как известно, во время линьки личинки не питаются и не растут. Поэтому, следя за изменением среднего веса особей во время прохождения отдельной стадии, сначала будем наблюдать энергичный рост; когда же отдельные личинки начнут включаться в процесс линьки, средний вес будет повышаться все медленнее. В результате опять будем иметь дело с S-образной кривой роста и предполагать его экспоненциальный характер, который

Таблица 1

Показатели роста некоторых лининок хирономид

Возраст (t), сут.	Длина ($M \pm m$), мм	Вес (P), мг	lg P	Удельная скорость роста, (C_v)	Константа роста ($C_v \cdot t$)
Chironomus annularius (11 экз., 22°)					
2	1,3±0,03	0,0081	3,90849	0,995	3,49
5	3,7±0,06	0,16	1,20412	0,527	3,31
8	6,4±0,12	0,78	1,89209	0,382	3,63
11	9,2±0,15	2,5	0,39794	0,232	2,90
14	11,7±0,22	5,0	0,69897	0,214	3,32
17	14,3±0,28	9,5	0,97772	0,129	2,39
20	16,1±0,31	14,0	1,14613		
Ch. plumosus (10 экз., 18°)					
1	0,7±0,02	0,0014	3,14613	1,030	3,09
5	2,9±0,06	0,087	2,93952	0,354	2,65
10	5,3±0,11	0,51	1,70757	0,197	2,55
16	7,8±0,15	1,66	0,22011	0,138	2,49
20	9,3±0,20	2,86	0,45637	0,112	2,55
25	11,7±0,23	5,62	0,74974	0,112	3,18
31	14,9±0,31	10,1	1,00432	0,062	2,18
36	15,8±0,32	13,8	1,13988	0,081	3,10
40	17,6±0,41	19,1	1,28103	0,062	2,65
45	19,5±0,43	26,1	1,41664	0,058	2,74
50	21,5±0,45	34,8	1,54158		
Ch. dorsalis (10 экз., 24°)					
2	1,7±0,04	0,016	2,20412	1,085	3,24
4	3,6±0,07	0,14	1,14613	0,655	3,60
7	6,9±0,13	1,0	0,00000	0,384	3,26
10	1,02±0,15	3,16	1,49969	0,260	2,95
13	13,2±0,23	6,9	0,83885	0,219	3,07
15	15,1±0,29	10,4	1,01703		
Glyptotendipes pallens (9 экз., 22°)					
2	1,2±0,03	0,014	2,14613	0,960	3,35
5	3,4±0,09	0,25	1,39794	0,537	3,52
8	5,5±0,15	13,5	0,13033	0,394	3,54
10	7,2±0,14	2,73	0,43616	0,205	2,46
14	9,3±0,16	5,89	0,77012	0,206	3,19
17	11,4±0,21	10,9	1,03743	0,187	3,38
19	13,7±0,26	15,5	1,19033		
Endochironomus tendens (10 экз., 24°)					
2	1,4±0,04	0,016	2,19866	1,128	3,29
4	2,9±0,06	0,15	1,17609	0,620	3,41
7	5,5±0,12	0,96	1,98227	0,461	3,92
10	8,7±0,14	3,82	0,58206	0,253	2,91
13	11,3±0,20	8,20	0,91381	0,194	2,82
16	13,7±0,29	14,7	1,16732		
Cricotopus silvestris (9 экз., 24°)					
3	0,8±0,02	0,030	2,47712	0,693	2,75
5	2,7±0,06	0,11	1,04139	0,490	2,94
7	3,9±0,13	0,32	1,50515	0,307	2,62
10	5,3±0,16	0,81	1,90849	0,281	3,05
12	6,3±0,22	1,37	0,13672		

в действительности личинкам не свойствен. Как и в ранее разобранном случае, S-образная кривая получается в результате механического осреднения изменений в весе особей, растущих и прекративших рост. Поэтому она характеризует не рост отдельных животных, а изменение биомассы всей популяции, обусловливаемое действием ряда факторов, в частности, степенью синхронности развития особей. Индивидуальный рост всех исследованных нами хирономид имеет не экспоненциальный, а параболический характер, который, очевидно, свойствен всем представителям семейства. Этот вывод подтверждается и анализом линейного роста хирономид. В благоприятных температурных условиях (табл. 1) изменения длины тела личинки практически находятся в положительной прямолинейной зависимости от возраста, т. е. вне зависимости от абсолютной длины тела ее прирост в единицу времени совершается на одну и ту же величину. В случае экспоненциального роста, исходя из сущности этого понятия, прирост длины личинок не может быть величиной постоянной. Наконец, согласно непосредственным наблюдениям, потребление пищи личинками хирономид в предлиночное время и перед окукливанием не обнаруживает постепенного затухания, а обрывается сразу. Можно поэтому думать, что рост животных также обрывается сразу, без затухания, и, следовательно, его выражение S-образной кривой было бы слишком искусственным.

Саратовское отделение
Всесоюзного научно-исследовательского
института озерного и речного рыбного
хозяйства

Поступило
4 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. В. Боруцкий, Тр. Лимнол. ст. в Косине, в. 22 (1939). [2] И. В. Шаронов, Тр. Севанской гидробиол. ст., **12** (1951). [3] А. С. Константинов, Тр. Саратовск. Отд. ВНИРО, **3** (1954). [4] J. Zavřel, Arch. Entwicklungsmech d. Organism, **121**, 470 (1930). [5] И. И. Шмальгаузен, Природа, № 9 (1928). [6] И. И. Шмальгаузен, Рост животных, М., 1935. [7] А. С. Константинов, Тр. Саратовск. отд. ВНИОРХ, **4** (1956). [8] W. Alpatow, J. Exp. Zool., **52**, 407 (1929). [9] А. С. Константинов, Тр. Саратовск. отд. ВНИРО, **2** (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ЗООЛОГИЯ

Г. Г. МАРТИНСОН

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ФАУНЫ БАЙКАЛА В СВЕТЕ ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 II 1958)

Проблема происхождения фауны Байкала давно уже вызывает большие разногласия.

Как известно, Верещагин ([7–9]) стоял на позициях морского происхождения байкальских животных и растений, тогда как Берг ([3–6]) полностью отрицал влияние моря на формирование органического мира этого озера и отказывал его пресноводное происхождение.

Однако все исследователи признают чрезвычайное своеобразие и эндемизм байкальских организмов. Понятно, что эндемизм байкальской фауны и флоры не мог быть связан только лишь с условиями обитания в современном глубоководном Байкале. Считалось общепризнанным, что предки современных обитателей Байкала проникли в этот район откуда-то извне.

Большинство исследователей не рассматривало состав байкальской фауны как генетически единый, а признавали ее гетерогенное происхождение.

Не разбирая результатов дискуссии по этой интересной проблеме, мы, основываясь на геологических и палеонтологических фактах, попытаемся в настоящей работе осветить вопрос о том, когда и откуда проникли предки байкальской фауны в район древнего Байкала, т. е. было ли ее проникновение в Байкал действительно связано с морскими трансгрессиями или нет.

В настоящее время достаточно ясно, что непосредственного влияния на формирование фауны Байкала морские воды не оказывали, так как морская трансгрессия в район самого озера не проникала с начала палеозоя.

Но Верещагин ([9]) высказывал предположение, что мезозойская восточная трансгрессия, доходившая до меридиана Читы, в нижне- и среднеюрское время могла повлиять на возникновение морских псевдореликтов в Байкале. Он основывался главным образом на находках брюхоногих моллюсков из рода Baicalica в нижнемеловых тургинских сланцах Забайкалья.

В результате тщательного исследования всей юрской и нижнемеловой фауны из озерных отложений Забайкалья и Монголии, нами ([12,14]) было установлено, что органический мир того времени — как Забайкалья, так и Монголии — не имел ничего общего со своеобразной байкальской фауной и что фаунистический состав нижнемеловой системы на формирование типично байкальского комплекса животных не оказывал никакого влияния. Брюхоногие же моллюски, отнесенные в свое время Раммельмейер ([15]) к роду Baicalia, были в дальнейшем переопределены ([11]) и отнесены не к семейству Baicaliidae, а к семейству Micromelaniidae. Говорить сейчас о влиянии северных или юго-восточных морских трансгрессий в мезозойское или третичное время на формирование фауны Байкала также не приходится.

Палеонтологические исследования последних лет показали, что решающую роль в формировании новой пресноводной фауны на азиатском материке сыграли огромные внутренние бассейны в Монголии.

В начале верхнемелового времени (сеномане) возникли большие водоемы тянувшиеся от Японии и Южной Кореи (так называемого Цусимского бас сейна), через Маньчжурию и Монголию, до Средней Азии (Фергана, Атабай) В этой серии крупных и сравнительно глубоководных бассейнов обитал весьма своеобразная фауна как позвоночных, так и беспозвоночных. Н исключена возможность, что вначале эти водоемы были солоноватоводным и в какой-то мере еще связаны с восточными морями. Несомненно, что ря обитателей этих внутренних водоемов был генетически связан с морско фауной. Однако в туроне и сеноне начался распад этих крупных бассейнов образовалась цепь крупных и мелких озер. Следует учесть, что до возник новения в этих азиатских бассейнах новой пресноводной фауны, котору мы предлагаем называть неолимническ ой, в озерных бассейна палеозоя, триаса, юры и нижнего мела обитала более древняя фауна, назы ваемая нами палеолитическ ой, получившая чрезвычайно широко распространение по всему земному шару. Естественно, что палеолимниче ская фауна имела значительно большие возможности расселиться, че неолимническая, так как расселение последней, возникшей в центрально азиатских бассейнах незадолго до альпийского орогенеза, было уже значи тельно затруднено в результате появления непреодолимых горных и океа нических преград. Совершенно правильно отмечал в свое время Гептне ([10]), что «группа более старая имела возможность при расселении пользо ваться миграционными путями, которых геологически более молодые пр своем возникновении и начале расселения уже не застали».

Таким образом, формирование неолимнической фауны в Монголии про исходило в течение всего верхнего мела, расселение ее протекало с конц его и продолжалось в палеогене.

Можно предположить, что при формировании неолимнической фауны в Центральной Азии возникли первые корни байкальской фауны. В работа многих зоологов имелись сведения о некоторой близости байкальских каспийских животных. Так, например, Базикалова ([1,2]) считала, что ря байкальских амфипод находится в родственной связи с каспийскими. Та лиев ([16]), применив метод иммунных реакций преципитации, также уст новил генетическую близость некоторых байкальских амфипод и губо с каспийскими.

Объяснение, что родство между фауной этих двух отдаленных дру от друга водоемов является результатом былой связи между ними, не под тверждается геологической обстановкой. Но исследования третичных мол люсков провинции Синьцзян ([13]) показали, что в миоценовых озерных отло жениях Хоргоса и Яндцыхая встречаются как байкальские, так и каспий ские формы.

Эти факты указывают на то, что корни как байкальской фауны, так пресноводного элемента каспийской фауны ведут к единому центру в Це тральной Азии. Далее, в верхнемеловых (туронских) отложениях Гоби ского Алтая найдены раковины брюхоногих моллюсков, являвшихся, по видимому, предками как третичных байкальских, так и синьцзянских Ba calia. Эти древние байкалииды нами названы Palaeobaicalia.

Можно, таким образом, предположить, что байкалииды получив сво начало в расспадавшихся бассейнах Центральной Азии в верхнемелово время, в течение палеогена стали расселяться по крупным озерам на юг запад и северо-восток, попадая в озера Синьцзяна, Северной Монголии Восточного Прибайкалья к началу неогена. Неолимническая фауна был более широко представлена в обширных водоемах Азии, чем в настоящ время, но она, видимо, сохранялась только в крупных водоемах, тогда ка в мелких озерах господствовала преимущественно менее требовательна палеолимническая фауна. Таким образом, неолимническая фауна обладал более избирательной способностью.

При продвижении этой фауны на северо-восток некоторые представите водных животных сохранились в дальнейшем в виде реликтов в отдельны

зерах. Не случайно, например, нахождение байкальской губки Baicalospongia в озере Джегатай Куль в верховьях р. Енисея, моллюсков Choanophalus mongolicus Kosh. и Kobeltocochlea michnoi Lindh. в озере Хубсугул Северной Монголии, т. е. на трассе развития и распада озерных систем третичного времени. Нахождение таких брюхоногих моллюсков, как Fabotia (сем. Melaniidae) в миоценовых отложениях юга Сибирской платформы и Theodoxus (сем. Neritidae) в неогене Восточного Забайкалья тоже неслучайно.

Зародившись в крупных внутренних бассейнах Центральной Азии и обитая в дальнейшем не в мелких озерах кратковременного существования, а в сравнительно крупных и более долговечных водоемах, неолимнические формы смогли сохранить свое своеобразие, напоминая в какой-то мере облик морских животных.

Неолимническая фауна представлена в Байкале моллюсками родов Baicalia и Liobaicalia, частью Amphipoda, вероятно, мшанкой и губками Baikalospongia, Lubomirskiidae и Swartschewskia.

Но в Байкале, как мы уже отметили, обитает фауна гетерогенного происхождения. Помимо представителей неолимнического комплекса, встречается несомненно, палеолимническая фауна, широко распространенная в Восточной Сибири еще до появления самого озера. Часть из них приспособилась к условиям обитания в самом Байкале, часть же характерна лишь для заливов, бухт и прибрежных озер (Сибирский элемент по Г. Ю. Верещагину). К палеолимнической фауне принадлежат, несомненно, такие моллюски, как Valvata bathybia W. Dyb., V. baicalensis Gerstf., V. piligera Lindh., Bithynia contortix Lindh., родоначальники которых найдены в юрских и нижнемеловых озерных отложениях Забайкалья и Монголии. Сюда же относятся некоторые представители родов Sphaerium и Pisidium, предки которых (Limnocyrena) также известны из юрско-нижнемеловых отложений Азии, Америки и Европы. В комплекс палеолимнической фауны входит, видимо, большое количество байкальских беспозвоночных, как, например, Manajunkia, некоторые Amphipoda, Oligochaeta и другие бентические и планктонные формы. Характерной чертой палеолимнических форм является их широкое распространение по всему земному шару, разорванные ареалы их распространения.

Но помимо двух вышеуказанных групп животных, в состав современной байкальской фауны входят еще активные иммигранты и фауна, развившаяся уже в самом Байкале в период его длительного существования. К активным иммигрантам мы причисляем водных позвоночных: рыб и тюленя. Обладая высокой активностью передвижения по рекам, они не были связаны с тем пассивным переносом в Байкал, каким характеризуются предыдущие два комплекса. Их переселение могло быть связано с иными условиями миграции и происходило в иное геологическое время.

В заключение следует отметить, что «морских» элементов в фауне Байкала нет. Л. С. Берг был, несомненно, прав, когда говорил о пресноводном происхождении байкальской фауны; он ошибался только в том отношении, что коренной состав байкальской фауны относил к древнему пресноводному элементу, тогда как на самом деле этот комплекс животных более молодого происхождения. Верхнетретичная, теплолюбивая фауна, широко распространенная в то время по всему азиатскому континенту, никакого влияния на формирование фауны Байкала не оказала, она была представлена палеолимническим комплексом (Unionidae, Viviparidae, Hydrobiidae) и очень быстро вымерла в период плиоценового похолодания.

Не соглашаясь с термином «морской элемент» Г. Ю. Верещагина, мы должны все же отметить правильность его суждений о разных этапах перехода пресноводных организмов из морской в пресноводную среду. Понятно, что наш неолимнический элемент, дошедший до Байкала, прошел длительный процесс формирования в пресных водах и поэтому не может быть назван «морским», но в то же время он генетически значительно ближе к своим морским предкам, чем палеолимнические формы.

Своеобразие и «морской» облик предков современных байкальских жи
вотных объясняется тем, что они, возникнув в огромных внутренних бассей
нах центральной Азии, обладали известными избирательно-экологическим
способностями — они вселились и обитали лишь в крупных водоемах дли
тельного существования. Лишь в этих ограниченных условиях они и могл
сохранить всю свою уникальность и донести ее до современного Байкала

Байкальская лимнологическая станция
Восточно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
3 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Базикалова, Тр. Байкальск. лимнол. ст., **10** (1940). [2] А. Я. Базикалова, там же, **11** (1945). [3] Л. С. Берг, Биол. журн. **1**, в. 1 (1910). [4] Л. С. Берг, Изв. АН СССР, ОМЕН, VII сер., № 2—3 (1934). [5] Л. С. Берг, Очерки по физической географии, 1949. [6] Л. С. Берг, Тр. Карело-Финск. отд. ВНИОРХ, **3** (1951). [7] Г. Ю. Верещагин, Тр. Ком. по изуч. оз. Байкал, **3** (1930). [8] Г. Ю. Верещагин, ДАН, сер. А, № 4, 48 (1933). [9] Г. Ю. Верещагин, Тр. Байкальск. лимнол. ст., **10** (1940). [10] В. Г. Гептнер, Общая зоогеография, 1935. [11] Г. Г. Мартинсон, Ежегодн. Всесоюзн. палеонтол. общ., **13** (1949). [12] Г. Г. Мартинсон, Природа, № 4 (1955). [13] Г. Г. Мартинсон, ДАН, **102**, № 3 (1955). [14] Г. Г. Мартинсон, Определитель мезозойских и кайнозойских пресноводных моллюсков Восточной Сибири, 1956. [15] Е. С. Раммельмейер, Тр. Байкальск. лимнол. ст., **10** (1940). [16] Д. Н. Талиев, там же, **10** (1940).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ЗООЛОГИЯ

И. К. РЖЕПИШЕВСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ НАУПЛИУСОВ ТРЕХ ВИДОВ БАЛЯНУСОВ БАРЕНЦОВА МОРЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 3 III 1958)

Весеннее развитие зоопланктона в прибрежье Восточного Мурмана начинается с появления в море большого количества науплиусов балянусов трех видов: B. balanoides (L.), B. crenatus (Brug.), B. balanus (L.) ([1]). Для изучения биологии перечисленных усоногих необходимо знать видовые и возрастные диагностические признаки их личинок. Описанию личинок B. balanoides и B. crenatus посвящено несколько работ ([2–5]), в которых в качестве диагностических признаков использованы форма фронто-латеральных рожек (рис. 1) и соотношение каудального щипа и абдоминального выроста (рис. 2). Воспользоваться приводимыми в перечисленных работах изображениями и размерами науплиусов для определения «мурманских» личинок, к сожалению, не всегда возможно: изображения личиночных стадий одних и тех же видов иногда оказываются несходными у различных авторов. Это происходит, вероятно, из-за изменчивости морфологии науплиусов из различных географических районов.

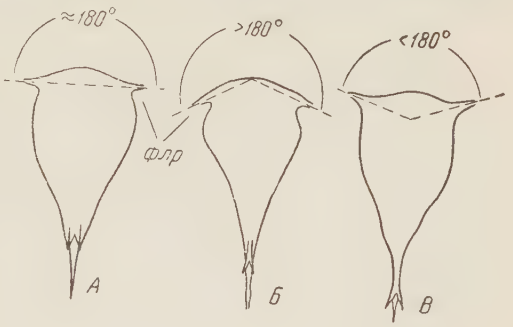


Рис. 1. Направление фронто-латеральных рожек (*флр*) у науплиусов II стадии. *А* — B. balanoides, *Б* — B. balanus, *В* — B. crenatus

Так, очертания рожек науплиусов B. balanoides, приводимые в работе ([2]), несколько отличны от рожек, изображенных на рисунках в ([4]), и также от контуров «мурманских» личинок и т. д.

Pyefinch ([4]) считает, что его схема диагностических признаков личинок трех видов балянусов безусловно пригодна лишь для Мильпорта, где она была составлена. Данных о диагностических признаках личинок B. balanus в литературе найти вообще не удалось.

Невыясненным является вопрос о количестве науплиальных стадий. Так, Herz ([3]) нашел у личинок B. crenatus в Калифорнии восемь науплиальных стадий, причем карапакс у науплиусов был обнаружен им на IV стадии; Pyefinch ([5]) в Мильпорте установил для тех же личинок только шесть науплиальных стадий; появление карапакса отмечено автором на III стадии.

Ввиду указанных несоответствий для определения возрастных групп и видовой принадлежности науплиусов балянусов прибрежья Мурмана, очевидно, необходим свой определитель. В данной работе условно принята классификация Pyefinch ([4]). Под старшими стадиями разумеются стадии, на которых личинки приобретают карапакс, т. е. III и последующие.

Для получения науплиусов взрослые балянусы в период размножения помещались (каждый вид отдельно) в стеклянные сосуды с фильтрованной водой; появлявшиеся в сосудах науплиусы осторожно переносились в по-

лулитровые банки, тоже наполненные фильтрованной морской водой; завязанные шелковым мельничным ситом банки опускались в море. Систематически отбираемые пробы фиксировались 3% формалином и просматривались под бинокуляром. Таким образом, в эксперименте удалось получить науплиусов II стадии всех трех видов, а также науплиусов III стадии B. balanus, по которым и описаны их главные диагностические призна-

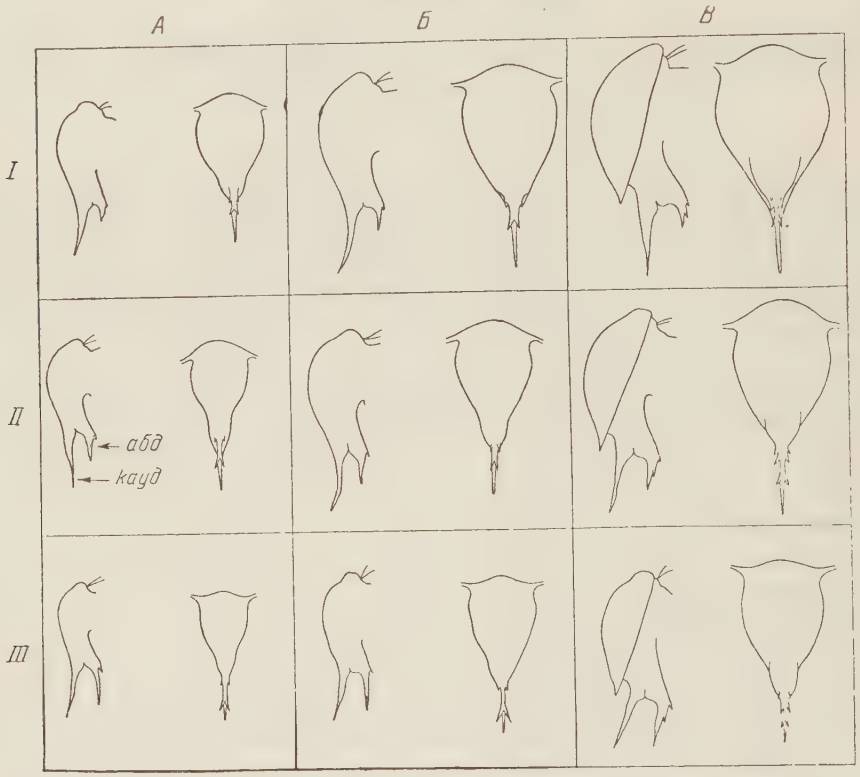


Рис. 2. Соотношение размеров каудального шипа и абдоминального выроста у науплиусов II и III стадии. 100 ×. *А* — II стадия непосредственно после выхода в планктон, *Б* — II стадия перед переходом в III стадию, *В* — III стадия. *I* — B. balanoides, *II* — B. balanus, *III* — B. crenatus

ки. Получить III стадию B. balanoides и B. crenatus не удалось; описание этой стадии и определительная таблица составлены на основании материала из планктонных проб.

Первым удобным диагностическим признаком, позволяющим различать науплиусов трех видов, является направление фронто-латеральных рожек (рис. 1 *флр*). Направление это условно можно назвать «в стороны» (у B. balanoides, рис. 1*А*), «вниз» (у B. balanus, рис. 1 *Б*) и «вверх» (у B. crenatus, рис. 1 *В*); оно определяется величиной угла, образованного пересечением осей, проведенных через рожки. Особенно характерен этот признак на II науплиальной стадии. Размеры рожек у первых двух видов приблизительно одинаковы, а у B. crenatus заметно больше.

С переходом в старшие науплиальные стадии направление рожек у личинок B. balanus и B. crenatus остается неизмененным, а у B. balanoides — несколько меняется, приближаясь к положению «вверх», как у B. crenatus. Поэтому при дифференциации личинок двух последних видов, имеющих карапакс, необходимо обращать внимание и на второй диагностический признак — соотношение размеров каудального шипа и абдоминального выроста (определительная таблица и рис. 2).

пределительная таблица видовой принадлежности науплиусов II и III стадий B. balanoides, B. balanus и B. crenatus

(4) Рожки направлены в стороны или вверх 2

(3) Рожки направлены вверх. Абдоминальный вырост явно больше половины каудального шипа . . . . . B. crenatus (рис. 2, *III А, Б, В*)

(2) Рожки направлены в стороны или немного вверх. Абдоминальный вырост явно меньше половины каудального шипа . . . . . B. balanoides (рис. 2, *I А, Б, В*)

(4) Рожки направлены вниз. Абдоминальный вырост равен или почти равен половине каудального шипа . . . . . B. balanus (рис. 2, *II А, Б, В*)

В качестве дополнительного признака при различении науплиусов . balanoides и B. balanus может служить очертание «лба» — линии верхней асти тела, соединяющей концы фронто-латеральных рожек. Этот признак собенно отчетлив также на II науплиальной стадии. Так, у науплиусов . balanus «лоб» почти дугообразен, у B. balanoides «лоб» также дугообраен, но, переходя в рожки, концы дуги заметно изгибаются вверх; у науплиусов B. crenatus линия «лба» значительно менее выпукла, чем у двух ругих видов, и концы ее, образующие рога, приподняты вверх гораздо ольше (рис. 1 и 2).

Науплиусы II стадии через несколько дней после появления в планктоне ырастают до размеров, необходимых для линьки в III стадию. Выросшие науплиусы II стадии контурами почти не отличаются от только что вылупившихся, хотя размерами значительно превосходят последних. Это обстоятельство необходимо учитывать при сравнении личинок различных идов, личинок из разных географических районов и т. п. При подобных равнениях следует сопоставлять не только средние, но и экстремальные азмеры за весь период существования в планктоне науплиусов данной тадии, характеризующие размах сезонной изменчивости. Из-за большой зменчивости размер личинок, как видовой признак, неудобен и ненадежен.

Все видовые диагностические признаки особенно хорошо выражены на I науплиальной стадии, и однажды уловленные, легко устанавливаются и старших стадий.

Описанные диагностические признаки иногда имеют индивидуальные тклонения, хотя и незначительные, но все же могущие повлечь за собой шибки в определении. Во избежание этого следует вести определение обязательно по обоим диагностическим признакам (рожки и шипы), что дает овершенно надежные результаты.

По нашим предварительным данным, рост и число линек у мурманских плимутских ([4]) науплиусов различны. Поэтому в условиях Мурмана применять классификацию всех возрастных групп по Pyefinch можно пока ишь в упрощенном виде:

а. Науплиус не имеет развитого каудального шипа и абдоминального ыроста (первая науплиальная стадия).

б. Науплиус имеет развитой каудальный шип и абдоминальный вырост, о не имеет карапакса.

в. Науплиус имеет карапакс и один глаз.

г. Науплиус имеет карапакс и три глаза (последняя науплиальная стадия).

Мурманская биологическая станция
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
27 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. К. Ржепишевский, Тр. Мурманск. биол. от., IV (в печати). [2] R. Bassindale, Proc. Zool. Soc. Lond., **1** (1936). [3] L. E. Herz, The. Biol. Bull., **64**, 5 (1933). [4] K. A. Pyefinch, J. Mar. Biol. Ass., **20**, № 2 (1948). [5] K. A. yefinch, Proc. Zool. Soc. London, **118**, 4 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. П. СЕМЕНОВА

ИЗМЕНЕНИЕ НЕРВНЫХ ОКОНЧАНИЙ В МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ ПРИ Е-АВИТАМИНОЗЕ У КРЫС

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 1 III 1958)

С тех пор как Эванс и Бурр (1) сообщили свои наблюдения о мышечных параличах молодых крысят, находящихся на Е-авитаминозной диете, а Гетч и Паппенгеймер (2)—об аналогичных параличах у кроликов и морских свинок, гистопатогенез этих повреждений и их связь с Е-авитаминозом бы ли предметом ряда исследований. Липщиц (3) обработал материал Эванса и Бурра и нашел большие дегенеративные изменения в центральной нервной системе этих крыс. Эйнарсон и Рингстедт (4) обнаружили изменения только в двигательных клетках спинного мозга. Масон (5) наблюдал перерождение как аппарата моторных окончаний в пораженных мышцах, так и в моторных клетках передних рогов спинного мозга. Эта группа авторов придерживается мнения, что процессы миодистрофии при авитаминозе Е являются вторичными и наступают в результате первичного поражения нервной системы.

Однако Бери (6) и Олькот (7), проведшие ряд гистологических исследований, не нашли изменений во всей нервной системе и считают, что паралич наступает не в результате дегенеративных изменений в нервной системе, а в результате некроза и гиалиновой дегенерации мышечной ткани. Паппенгеймер (8) писал, что видимых изменений в периферических нервах и моторных окончаниях в скелетных мышцах при Е-авитаминозе нет. Терминальные нервные концевые пластинки мышечного волокна, по его данным, хорошо сохраняются в середине дегенерирующего мышечного волокна.

Щербакова (9) установила, что очаговому характеру изменений в мышцах соответствует такой же характер изменений в нервных элементах.

Настоящее исследование посвящено вопросу об изменениях в периферических нервных приборах мышц при авитаминозе Е в связи с задачей уточнения взаимоотношений между нервной и мышечной системами при этом заболевании.

Материал и методика исследования. Для получения мышечной дистрофии подопытные крысы содержались на стандартной казеиновой диете (лишенной витамина Е), предложенной Осборном и Менделем: казеин 18%; крахмал 54%; свиное топленое сало 22%, рыбий жир 2%; солевая смесь 4%. К основному рациону добавлялись сухие пекарские дрожжи по 1,5—2 г на каждое животное в день.

Животные выдерживались на диете до 14 мес. Опыт был поставлен на 45 молодых крысах самцах и включал 2 серии. I серия: 40 крыс находились на диете до 14 мес. Контрольная группа составляла 10 крыс. II серия: 8 крыс содержались на диете до 8 мес., а затем переводились на нормальный корм.

Исследовалась икроножная мышца. Материал фиксировался в различные сроки в 12% нейтральном формалине, затем обрабатывался методом серебряной импрегнации по способу Бильшовского — Гросс.

Рис. 1. Реактивное разрастание нервных волокон в икроножной мышце крысы. Авитаминоз Е (7мес.). Формалин. Бильшовский — Грос, 900 ×

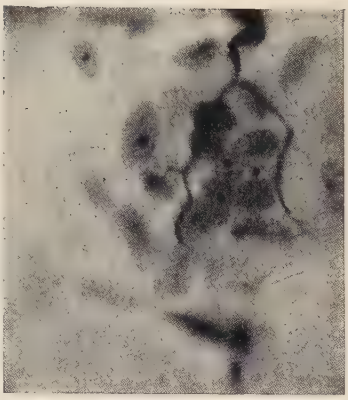


Рис. 2. Моторное нервное окончание в дегенерирующей мышечной ткани крысы. Формалин. Бильшовский — Грос. 900 ×

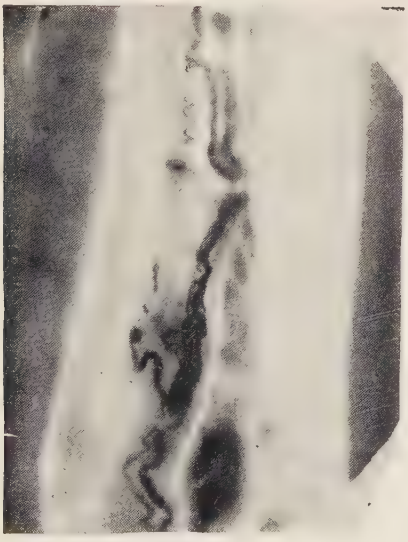


Рис. 3. Дегенерация нервно-мышечного веретена. Формалин. Бильшовский — Грос. 900 ×

Результаты. Первыми симптомами заболевания самцов крыс от недостатка витамина Е в пище являются дегенеративные изменения герминативного аппарата. Через 2—3 мес. после начала опыта начинается процесс разрушения сперматозоидов. Вслед за гибелью сперматозоидов в этот процесс вовлекаются последовательно другие клеточные элементы сперматогенеза: сперматиды, сперматоциты и сперматогонии. Семенные канальца деформируются. Подробное гистологическое описание семенников крыс при Е-авитаминозе было дано Б. А. Кудряшовым ([10]) и др. Крысы контрольной группы до конца опыта не обнаруживали никаких признаков дегенерации семенников.

Процесс дистрофии в мышцах при авитаминозе Е у крыс идет значительно медленнее, чем у морских свинок и кроликов. Это дает возможность довольно подробно проследить морфологические изменения в мышечной ткани и в ее иннервационных приборах.

Через 4—5 мес. после перевода крыс на специальную диету наблюдаются первые реактивные изменения в мышцах. Эти изменения начинаются с очаговой пролиферации мышечных ядер, с появления зернистостей в саркоплазме. Часть волокон теряет поперечную исчерченность. Наблюдаются разрывы сарколемальных оболочек и появление массы макрофагов.

В нервных окончаниях в течение этого срока существенных изменений обнаружить не удалось. Моторные бляшки имеют нормальный характер. Во всяком случае, в особенностях их тонкой структуры нет никаких признаков, свидетельствующих о нарушении нервно-мышечной связи, которая могла бы препятствовать нормальному проведению нервного импульса и способствовать, таким образом, развитию реактивных изменений в мышцах.

Изменения в периферических нервах и терминальных окончаниях икроножной мышцы удается констатировать несколько позже того срока, с которого становятся заметными изменения мышечной ткани.

Изменения в нервных окончаниях начинаются с разволокнения терминальных разветвлений нервных волокон. Нервные волокна сильно разветвляются вдоль мышечного волокна, приобретают неровные контуры, зависящие от утолщения некоторых участков (рис. 1).

Наблюдающаяся фрагментация мякотных оболочек и распад нейрофибриллярных структур обнаруживается прежде всего во внутримышечных нервных волокнах и нервных окончаниях. Следует предположить, что процесс дегенерации начинается с нервных окончаний и отсюда распространяется к центру. Разрастание терминальных ветвей нервных волокон сопровождается гипертрофией и новообразованием моторных блящек. Этот процесс отчетливо обнаруживается на 8 -9 мес. развития мышечной дистрофии. Моторную бляшку можно найти почти на каждом мышечном волокне, в том числе и на дегенерирующих мышечных волокнах (рис. 2). В ряде двигательных бляшек наблюдается значительное увеличение ядер в подошве. В некоторых случаях на одном и том же мышечном волокне можно обнаружить две моторные блящки, лежащие рядом, при этом — одно окончание — совершенно нормального вида, а другое подверглось дегенерации и распаду. Очевидно, процесс новообразованя моторных бляшек сопровождается дегенерацией и распадом предшествующих. Новообразование моторных блящек происходит путем ответвлений нервных волоконец от межмышечных нервных волокон или от разрастания нерва уже существующего моторного нервного окончания. Через 10—12 мес. после начала опыта количество моторных нервных окончаний значительно уменьшается по сравнению с контролем.

Такую же картину дегенерации и распада обнаруживают и нервные элементы нервно-мышечных веретен (рис. 3). Но такие сильные дегенеративные процессы в нервной системе наблюдаются лишь в случае распада и резорбции мышечных волокон, когда нервные окончания теряют свой рабочий субстрат.

Из приведенных данных можно сделать заключение, что потеря нер ных окончаний является вторичным процессом, Е-авитаминоз не начинаетс с потери нервных окончаний.

На более поздних стадиях авитаминоза (14 мес.), когда мышечная ткан подвергается частичному распаду на миобласты или частично замещаетс соединительной тканью, от нервных окончаний остаются лишь маленьки фрагменты. Но даже тогда, когда мышечная ткань сильно дегенерировала можно встретить нормальное моторное окончание (рис. 3).

Крыс II серии опытов забивали через 3—5 мес. после перевода на нормаль ный корм. Гистологические исследования показали, что к этому времен происходило восстановление как мышечной, так и нервной ткани, но вос становление мышечной ткани несколько опережало восстановление нерв ных окончаний. На таких препаратах можно встретить нормальные мышеч ные волокна и на них — дегенеративные нервные окончания.

Этот эксперимент еще раз подтверждает, что явления миодистрофии пр Е-авитаминозе являются первичными и, очевидно, связаны с изменением белкового состава мышечной ткани, а изменения в периферической нервно системе — вторичными.

Выводы. 1. Дегенерация и распад моторных бляшек и связанны с ними нервных волокон в пределах одной и той же мышцы при Е-авита минозе происходит не одновременно. В то время как в части из них обна руживается явление распада, в других — нормальная структура продолжа ет некоторое время сохраняться.

2. Миодистрофия при Е-авитаминозе не является следствием дегенераци нервных окончаний.

3. Только при значительном повреждении поперечнополосатой мыше ной ткани наблюдается редукция большого числа нервных окончаний.

4. Широко распространенные некрозы ведут к значительной потер нервных окончаний на дегенерирующих мышечных волокнах.

5. Число нервных окончаний возвращается к норме при восстановлени мышечных волокон.

Поступило
28 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. M. Evans, G. O. Burr, J. Biol. Chem., **76**, 263 (1928). [2] M. Goettsch A. M. Pappenheimer, J. Exp. Med., **54**, 145 (1931). [3] M. D. Lip shutz, Rev. Neurol., **65**, 221 (1936). [4] L. Einarson, A. Ringsted, Effec of Chronic Vitamin E Deficiency on the Nervous System and the Skeletal Musculatur in Adul Rats, 1938. [5] K. Mason, Am. J. Physiol., **133**, 308 (1941). [6] N. M. Barrie Lancet, **2**, 251 (1937). [7] H. S. Olcott, J. Nutrition, **15**, 221 (1938). [8] A. M Pappenheimer, On certain Aspects of Vitamin E Deficiency, 1945. [9] М. Г. Щер бакова, Тез. докл. конфер. по итогам научно-исслед. работ за 1954 г. Инст. эксперимен тальной медицины, 1955, стр. 188. [10] Б. А. Кудряшов, Витамин Е и механизм его действия, М., 1940.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ЭМБРИОЛОГИЯ

Т. А. ДЕТЛАФ

СОЕДИНЕНИЕ ГАМЕТ В ОТСУТСТВИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ У ОСЕТРОВЫХ РЫБ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 4 III 1958)

Предположение Лёба ([1,2]) о том, что ионы Ca являются фактором проникновения сперматозоида в яйцо и нужны для соединения гамет, до сих пор продолжает оставаться гипотезой ([3]).

У морских ежей Strongylocentrotus nudus и S. intermedius ([4]) и сельди Clupea pallasii ([5]) в бескальциевых средах не осуществляется стимулирующее влияние яйца на движения сперматозоидов. В отсутствие Ca прекращается также спермоагглютинирующее действие содержащего фертилизин раствора студенистого слоя яйца морского ежа и яичной воды ([6]). Эти факты, хотя и говорят в пользу гипотезы Лёба, однако не могут служить прямым доказательством ее справедливости ([3]). Т. Ямамото ([7-8]) предполагает, что ионы Ca нужны для соединения гамет, поскольку сперматозоиды в бескальциевых средах подвижны, а яйца все-таки не оплодотворяются. Однако ионы Ca нужны не только для оплодотворения, но и для искусственной активации яиц. Поэтому неоплодотворяемость яиц в бескальциевых средах может быть обусловлена как отсутствием контакта гамет, так и тем, что при наличии контакта в этих условиях не может осуществляться активация яйца под влиянием сперматозоида.

Прямой ответ на вопрос о роли ионов Ca в соединении гамет должно дать микроскопическое исследование яиц, осемененных в отсутствие Ca. В литературе таких данных нет. В первых опытах автора, проведенных на яйцах севрюги, сперматозоиды не были обнаружены ни в яйце, ни в канальцах микропиле ([9]). Однако в процессе дальнейшего исследования, при изменении методики, в отсутствие ионов Ca было получено соединение гамет, не приводящее к активации яиц. Ниже излагаются эти данные.

Объектом опытов служили яйца осетра (Acipenser güldenstädti colchicus v. Marti) и севрюги (Ac. stellatus Pall.), полученные от гипофизированных производителей. В бескальциевых средах сперматозоиды осетра и севрюги подвижны, однако яйца не оплодотворяются. Уже после 5—30-секундного пребывания яиц в 0,05 *M* растворе оксалата Na связываются ионы Ca и яйца теряют способность оплодотворяться в бескальциевых средах (например, в 0,01 *M* растворе оксалата); в то же время, будучи перенесены в Ca-содержащую среду (речную воду), такие яйца могут оплодотворяться даже и после 10-минутного выдерживания их в 0,05 *M* растворе оксалата ([10]). Исходя из этого, в настоящей работе для связывания Ca яйца выдерживали 1 или 2 мин. в 0,05 *M* растворе оксалата Na, затем переносили их на 3 мин. в 0,01 *M* раствор, после чего часть яиц осеменяли в свежей порции 0,01 *M* раствора оксалата, а другую часть, служащую контролем,— в воде. В одном опыте (№ 1) контрольные яйца помещали в воду на 5 мин. без предварительного выдерживания их в оксалате и затем осеменяли в воде. Объемы жидкости и спермы в опыте и контроле были одинаковыми Сперма использовалась цельная или предварительно разбавленная (1 : 1) 0,01 *M* раствором оксалата Na (для связывания Ca, если он в сперме имеется). Результаты в обоих случаях были одинаковыми.

Для учета результатов опытов часть яиц фиксировали жидкостью Сан феличе через 1 и 2, а в одном опыте — через 4 мин. после осеменения. Сро в 1 мин. достаточен не только для установления контакта сперматозоид с яйцом, возникающего в концевом канальце микропиле в интервале от до 10—15 сек. после осеменения ([11]), но и для распространения кортикал ных изменений и выделения кортикальных гранул ([12]), по которым можн судить о реакции яйца на контакт со сперматозоидом. Вместе с тем, пр 1-мин. сроке сперматозоиды находятся еще в микропилярном каналь ([11]), что облегчает отыскание их и позволяет с большой уверенностью го ворить об их отсутствии в случае, если сперматозоиды не будут обнаруж ны в микропилярных канальцах.

Другую часть яиц фиксировали на стадии 4—8 бластомеров для учет процента оплодотворения по количеству дробящихся яиц.

Срезы анимальной части яиц толщиной в 7 μ окрашивали железны гематоксилином и азаном по Гейденгайну, а также по Фельгену с докраско световым зеленым. Азановый метод при использовании неразбавленног раствора анилинового синего дает наиболее полную картину, так как диф ференциально окрашивает сперматозоиды, кортикальные гранулы и обо лочки.

Опыты были поставлены на икре 3 самок осетра и 1 самки севрюги. Н микроскопических препаратах было изучено 52 яйца, осемененных в рас творе оксалата, и 29 контрльных яиц, осемененных в воде.

Результаты представлены в табл. 1. Во всех опытах при осеменении воде яйца оплодотворились (процент оплодотворенных яиц в икре разны самок варьирует), а при осеменении в бескальциевой среде яйца внешн не изменились и вели себя как неоплодотворенные и неактивированны Только в одном опыте (опыт № 2) часть яиц оплодотворилась; по-видимом вследствие каких-то условий Са в них не был связан оксалатом.

Из 52 яиц, осемененных в оксалате и изученных на разрезах,— сперма тозоиды обнаружены у 49, причем в 46 из них наиболее продвинувшиес сперматозоиды находятся в концевых канальцах микропиле (рис. *А*, *а* *Б*, *а*) в контакте с цитоплазматическими выростами яйца ([11]), а у 3 яиц — только в верхней части микропилярного канальца. У большинства яи сперматозоиды имеются во всех микропилярных канальцах, и контак их с цитоплазмой устанавливается в нескольких концевых канальцах.

При фиксации через 1 мин. после осеменения в яйцах осетра (при 18,4° наиболее продвинувшиеся сперматозоиды находятся в концевом каналь микропиле в средней (реже нижней) его части, а через 2 мин (при той же температуре) в нижней части у выхода из канальца, в непо средственном соседстве с кортикальными гранулами. То же наблюдается и в других опытах. В двух случаях, при фиксации через 1 2 мин. после осеменения, два сперматозоида были обнаружены ниже мик ропилярного канальца на уровне кортикальных гранул. Несмотря на на личие контакта яйца со сперматозоидом в 46 яйцах, кортикальная реакци осуществилась только в 2 из них (опыт № 2). В этих яйцах, как и в конт рольных, осемененных в воде, выделились кортикальные гранулы и нача лось расхождение хромосом (экваториальная пластинка немного расшире на). В остальных 44 яйцах кортикальные гранулы не изменены и женско ядро осталось на стадии метафазы второго деления созревания.

В контрольных яйцах, осемененных в воде и фиксированных в те ж сроки, сперматозоиды обнаружены в 26 случаях из 29, причем у 24 яиц (том числе у 11 предварительно выдержанных в оксалате) произошли ко тикальные изменения. Только у 2 яиц, осемененных в воде, после выде живания их в оксалате, несмотря на контакт со сперматозоидом, кортикал ные изменения отсутствуют.

Положение спермиев в микропилярных канальцах через 1 и 2 мин. после осеменения в воде соответствует тому, что было установлено А.С. Гин бург ([11]). Через 1 мин. сперматозоиды находятся в концевом каналь

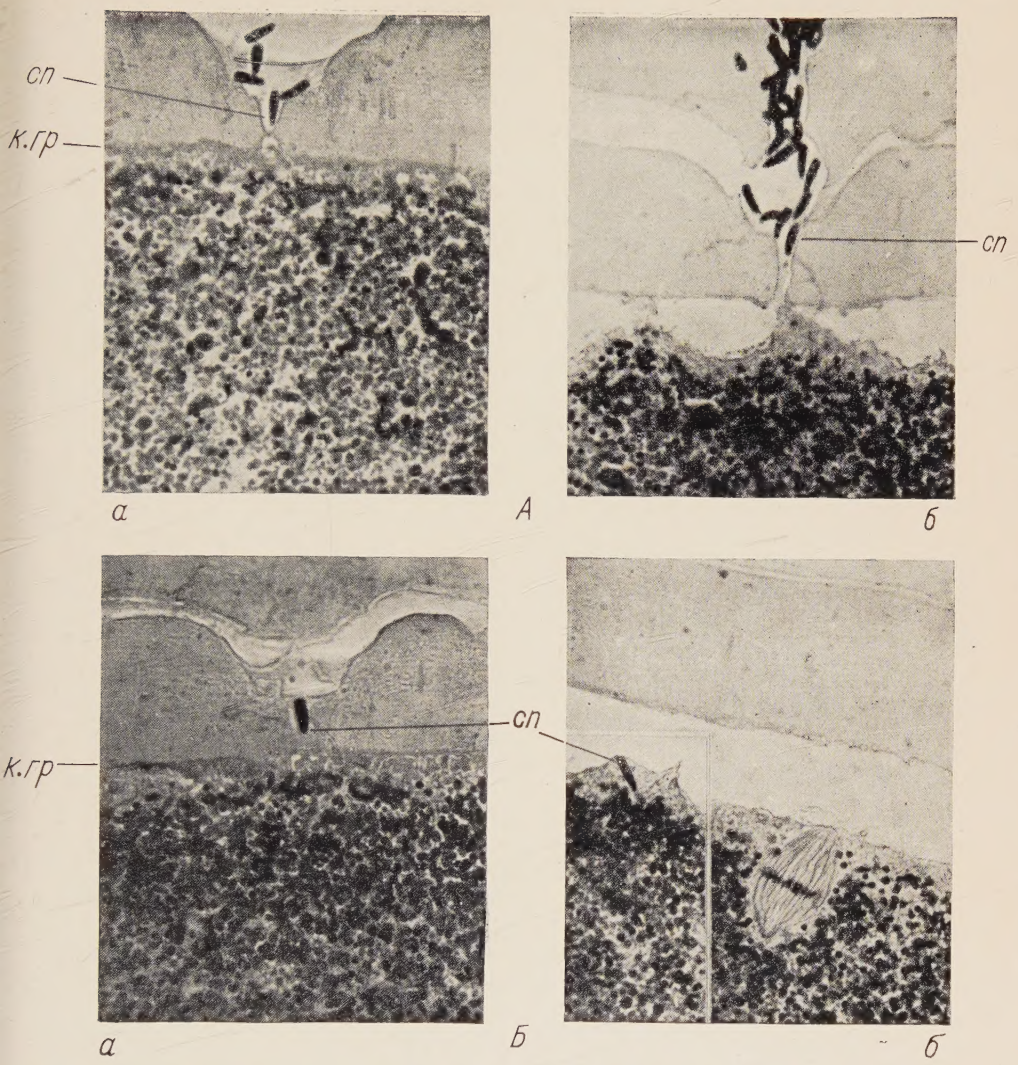


Рис. 1. Разрезы через анимальную часть яиц осетра, осемененных в 0,01 *М* растворе оксалата Na (*а*) и в воде (*б*). Фиксация через 1 мин. (*А*) и 2 мин. (*Б*) после осеменения. *сп* — сперматозоиды во внутреннем канальце микропиле (рис. 1 *А* и 1 *Б*, *а*) и в воспринимающем холмике (рис. 1 *Б*, *б*) *к. гр* — кортикальные гранулы (на рис. 1 *А*, *а* и *Б*, *а* не выделены, на рис. 1 *А*, *б* и *Б*, *б* — выделены). 780 ×

№ опыта	Вид	Время выдерживания яиц в раств. оксалата, мин.		Среда осеменения		Момент фиксации после осем. в мин. или стадия	Число изученных яиц	Число яиц на стадии дробления, %		Число яиц, изученных на срезах					С женск. ядром, %		Сортик. гранул., %	
												в том числе, %						
		0,05 М	0,01 М	оксалат 0,01 М	вода			оплодотв.	неоплодотв.	без сперм.	со сперм.	в воронкообр. входе в микропиле	в концев. канальце микропиле	в восприним. холмике	в метафазе	в начале расхожд. хромосом	не изменен.	в анимальной части выделенными*
1	Acipenser güldenstädti	2	3	+	—	1	10	—	—	—	10	—	100	—	100	—	100	—
		2	3	+	—	2	11	—	—	—	11	—	100	—	100	—	100	—
		—	—	—	+	1	8	—	—	—	8	—	100	—	100	—	—	100
		—	—	—	+	2	7	—	—	—	7	—	—	100	—	100	—	100
		2	3	+	—	ст. 4—8 бл.	125	2,4	97,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	+	то же	182	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		2	3	+	+	„ „	76	14,5	85,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	То же	1	4	+	—	2	6	—	—	—	6	—	100	—	66,7	33,3	66,7	33,3
		1	4	+	—	ст. 4—8 бл.	69	30,4	69,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1	4	—	+	то же	81	88,9	11,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	„ „	1	4	+	—	2	4	—	—	2	2	—	100	—	100	—	100	—
		1	4	—	+	2	6	—	—	3	3	—	100	—	—	100	—	100
4	Ac. stellatus	2	4	+	—	1	9	—	—	—	9	—	100	—	100	—	100	—
		2	4	+	—	4	12	—	—	1	11	27,3	72,7	—	100	—	100	—
		2	4	—	+	1	8	—	—	—	8	—	100	—	100	—	25	75
		2	4	+	—	ст. 4—8 бл.	72	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		2	4	—	+	то же	69	56,6	43,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Итого. Яйца осеменены в бескальциевой среде					1—4	52	—	—	5,8	94,2	6,1	93,9	—	95,7	4,3	95,7	4,3
						ст. 4—8 бл.	266	9,0	91,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Яйца осеменены в воде (контроль)					1—2	29	—	—	10,3	89,7	—	73,1	26,9	50	50	7,7	92,3
						ст. 4—8 бл.	332	88,3	11,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Или выделяющимися.

микропиле, на том же уровне, что и при осеменении в оксалате (рис. 1 *А, б*) а через 2 мин. в одних случаях в нижней части концевого канальца у выхода из него, а в других — в протоплазматическом выросте, которы уже отделился от оболочек, но слегка выступает над поверхностью яйц (в воспринимающем холмике) (рис. 1 *Б, б*). Однако в отличие от яиц, осе мененных в оксалате, в этих яйцах кортикальные гранулы в анимально части яйца через 1 мин. бывают выделены полностью, и яйцо соединяетс с оболочкой только в области микропилярных канальцев (рис. 1 *А, б*) или же выделение их в боковых частях анимальной области еще не закон чено.

Экваториальная пластинка метафазы второго деления созревания ещ не изменилась. При фиксации через 2 мин. кортикальные гранулы во все случаях выделены на всей поверхности анимальной части яйца, и цито плазматический вырост обычно отделен от оболочек (рис. 1 *Б, б*); начи нается расхождение хромозом. Яйца, осемененные в воде и развивавшиес до стадии 4—8 бластомеров, нормально дробятся, тогда как яйца, осеменен ные в отсутствие Са и на тот же срок оставленные в 0,01 *М* растворе окса лата Na, все время сохраняют вид неактивированных. Так же они веду себя, если через несколько минут после осеменения в оксалате их перене сти в воду. Из 1567 яиц (от 7 самок) в этих условиях начали развиваться только 1,6% яиц.

Если яйца, осемененные в оксалате, после помещения их в воду осеме нить повторно, то количество оплодотворившихся яиц несколько увеличи вается, но очень незначительно (см., например, табл. 1, опыт № 1). Можн предполагать, что сперматозоиды, уже присутствующие почти во всех мик ропилярных канальцах, создают препятствие для достижения новыми спер миями концевых канальцев микропиле и, таким образом, мешают оплодо творению яиц.

Изложенные данные показывают, что соединение гамет у осетровы рыб может происходить и в отсутствие ионов кальция, или, для осторожно сти, скажем — при количестве их, недостаточном для осуществления реак ции активации. Заслуживает дальнейшего изучения то обстоятельство, чт сперматозоиды в этих условиях не останавливаются в ампуле у входа концевой каналец микропиле, а продвигаются по содержащемуся в не цитоплазматическому выросту яйца ([11]) синхронно со спермиями в оплодо творяющихся яйцах и достигают уровня кортикальных гранул при полно отсутствии какой-либо реакции со стороны последних.

Для активации яйца под влиянием сперматозоида необходимо присут ствие ионов Са, причем они нужны, по-видимому, в самый момент контакт сперматозоида с кортикальным слоем яйца; перенесение яиц в среду, со держащую ионы Са, через несколько минут после проникновения сперма тозоидов в микропилярные канальцы уже не оказывает влияния, и яйц остаются неактивированными.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
16 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Loeb, Science, **40**, № 1025 (1914). [2] J. Loeb, Am. Natur, **49** (1915) [3] A. Tyler, Gametogenesis, Fertilization and Parthenogenesis, Analysis of Development London, 1955, p. 170. [4] R. Janagimachi, Zool. Mag., **62** (1953). [5] R. Jana gimachi, J. Kanoh, J. Fac. Sci. Hokk. Univ., ser. 6, **11**, № 3 (1953). [6] E. Vas seur, Ark. Kemi, **1**, № 14 (1949). [7] T. Yamamoto, Ann. Zool. Japan, **22**, № (1944). [8] T. Yamamoto, Exp. Cell. Res., **6**, № 1 (1954). [9] Т. А. Детлаф Тез. докл. 2 совещ. эмбриологов, 1957, стр. 51. [10] Т. А. Детлаф, Журн. обл. биол. **18**, № 1 (1957). [11] А. С. Гинзбург, ДАН, **115**, № 4 (1957). [12] Т. А. Дет лаф, ДАН, **116**, № 2, (1957).